

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

11 JAN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007558 A1(51) 国際特許分類:
C08L 1/02, A23L 2/62, 1/0534

C08B 3/00,

[JP/JP]; 〒882-0872 宮崎県 延岡市 愛宕町3-157メガブ
ラザ901 Miyazaki (JP). 坂元 昭宏 (SAKAMOTO, Aki-
hiro) [JP/JP]; 〒882-0003 宮崎県 延岡市 稲葉崎町2丁
目2183番1 Miyazaki (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/008793

(22) 国際出願日:

2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
100-0004 東京都 千代田区 大手町2丁目2番1号 新大
手町ビル331 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-204740 2002 年 7 月 12 日 (12.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化
成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目
2番6号 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳沼 義仁
(YAGINUMA, Yoshihito) [JP/JP]; 〒882-0847 宮崎県
延岡市 緑ヶ丘4丁目2-18 Miyazaki (JP). 持原 延吉
(MOCHIHARA, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒889-0501 宮崎
県 延岡市 石田町3627番地 Miyazaki (JP). 田中 百合
香 (TANAKA, Yurika) [JP/JP]; 〒882-0872 宮崎県 延岡
市 愛宕町3-157メガブラザ1008 Miyazaki (JP). 大谷 哲
也 (OOTANI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒882-0863 宮崎県 延岡
市 緑ヶ丘2丁目4番地浜山アパート11-405 Miyazaki
(JP). 江夏 浩一郎 (ENATSU, Kouichirou) [JP/JP]; 〒
882-0036 宮崎県 延岡市 桜園町53番地東旭アパー
ト914 Miyazaki (JP). 秋元 光代 (AKIMOTO, Mitsuyo)(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-DISPERSIBLE CELLULOSE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 水分散性セルロース及びその製造方法

(57) Abstract: It is intended to provide a food material by which a sufficient thickening effect and stability (heat tolerance, suspend-
ing properties, etc.) can be imparted to a food, and an economical process for producing the food material by using a less expensive
starting material. It is also intended to provide a novel gel mainly comprising cellulose. A water-dispersible cellulose in the form of
ultrafine fibers obtained from vegetable cell wall is provided. To produce this cellulose, a starting material having specific properties
is employed and size-reduced stepwise. It is also possible to prepare a dry composition by blending a water-soluble polymer etc.
This dry composition forms a gel together with a polysaccharide such as glucomannan. This gel is excellent in heat tolerance and
shape retention and applicable to novel foods.(57) 要約: 本発明は食品に十分な増粘性及び安定性 (耐熱性、懸濁性、等) を付与することのできる食品用の素材を
提供すること及びその食品用素材を、安価な原料を用い、経済的なプロセスで製造することを目的とする。さらに
は、セルロースを主体とした新規なゲルを提供することを目的とする。植物細胞壁を原料としたきわめて微細な繊
維状の水分散性セルロースを提供する。これを製造するためには特定の物性を有する原料を使用し、かつ、段階的に
サイズリダクションする。水溶性高分子等の配合により乾燥組成物にすることもできる。また、この乾燥組成物と
グルコマンナン等の多糖類はゲルを形成する。このゲルは耐熱保形性に優れ、新規な食品への応用が可能となる。

WO 2004/007558 A1

明 細 書

水分散性セルロース及びその製造方法

5 技術分野

本発明は水分散性のセルロース、及びその乾燥組成物、及びそれらの製造方法に関する。さらに本発明は、主として液状／ゾル状／ゲル状／ペースト状／固形状の食品の耐熱／乳化／懸濁／増粘／経時等の安定化、及び食感改良、及び耐熱性を有する新規なゲル状組成物、及び新規な食感を有するスポンジ状ゲルに関わ

10 る。

背景技術

食品に使用されるセルロース系の素材としては、セルロース粉末、結晶セルロース、微小繊維状セルロース（マイクロフィブリル化セルロース、MFC）、微生物セルロース（バクテリアセルロース、網状セルロース）等が知られている。

15 セルロース粉末は、粒子が大きいので特に飲料などの固形分濃度の低い食品や柔らかい食感の食品に配合されると、食したときにざらつきが感じられる場合が多い。そのため、シュレッドチーズ（固結防止）や、クッキー（焼成時の保形性向上）など、用途は限られる。

20 結晶セルロースは、水中で微小な粒子に崩壊するグレードが開発され、ざらつき感極めて少なく、特に液状食品の懸濁安定性などに機能を発揮する。一方、比較的低粘度であるという特徴を有し、そのため増粘剤として用いるには配合量を多くする必要があった。

25 微小繊維状セルロースとしては特開昭56-100801号公報、特開昭61-215601号公報、特開昭60-186548号公報、及び特開平9-59302号公報に記載のものなどが知られている。これらは基本的に、セルロース物質の懸濁液を小径オリフィスに複数回通過させ、そのとき3000～8000 p s i（約21～約56 MP a）あるいは100 k g / c m²（約10 MP a）以上の圧力差を与えることによって製造されている。しかしながらこのような圧

力差では処理回数を重ねても、微小繊維化が十分に進行せず、粗大な繊維状物質が多量に残っていた。そのためザラツキ感やきしみ感などの不良な食感を与え、また、微小繊維状成分の絶対量が少ないことから、食品に十分な粘度及び安定性を付与するに至らない場合が多かった。

- 5 上記技術をさらに発展させたものとして超微細フィブリル化セルロースがある（特開平8-284090号公報）。まず、この技術では、原料としてパルプを使用する。但し、その樹種の起源やパルプ化方法を問わない。これを叩解機（ビーター、ジョルダン、コニカルリファイナー、シングルディスクリファイナー、ダブルディスクリファイナー、等）で予備叩解する。予備叩解は、K A J A A N
- 10 I 社製の繊維長分布測定装置（F S - 2 0 0）で測定される数平均繊維長が0.8 mm 以上の場合、フリーネスを4 0 0 m l C S F 以下になるまで、また、0.8 mm 未満の場合は6 0 0 m l C F S 以下になるまで行う。次いで粒度が1 6 ~ 1 2 0 番の砥粒からなる砥粒板を装着した砥粒板擦り合せ装置（増幸産業株式会社製「スーパーグラインデル」）を用いて、フリーネスを3 0 0 m l C F S 以下
- 15 にする。さらに高圧ホモジナイザー（ナノマイザー株式会社製「ナノマイザー」、マイクロフルイディックス株式会社製「マイクロフルイダイザー」、等）を用いて、5 0 0 ~ 2 0 0 0 k g / c m²（約4 9 ~ 1 9 6 M P a）の圧力で処理することにより、保水度（J A P A N T A P P I N o. 2 6 に指示されている方法）が3 5 0 % 以上、数平均繊維長が0. 0 5 ~ 0. 1 mm、繊維の全本数に対する積算本数の9 5 % 以上が0. 2 5 mm 以下であり、繊維の軸比が5 0 以上であるという「超微細フィブリル化セルロース」が調製される。なお、当該文献によると、当該セルロース粒子の形状は光学顕微鏡と電子顕微鏡による直接観察の結果「繊維幅は1 μ m 以下であり、一番短い繊維で5 0 μ m 程度」であり、よって「軸比は5 0 以上」である。
- 20 25 この超微細フィブリル化セルロースは、塗工紙製造用の塗料や染色紙製造用の染顔料キャリアーに配合する添加剤として適性があるのだが、食品用素材として使用するには太く、長い成分が多すぎる。その一方、細くて水に懸濁安定な成分が少ないため、食品の安定化効果が不十分であり、しかもザラツキなどの不良な食感がもたらされてしまう。細さ、そしてそれによってもたらされる水懸濁性は、

例えば JAPAN TAPPI No. 26 に示されている保水度を測定する場合の濾過操作において、篩目に目詰まりして操作できないか、あるいは全ての成分が篩を通過してしまい、値を得ることが出来ないくらいにならないと、食品用素材としては使用が限られてしまう。

- 5 ビートパルプを原料としたマイクロフィブリル化セルロースの開示もある（特表平 11-501684 号公報）。これは「セルロース」と称しているが、実際はビートパルプに含まれるペクチンやヘミセルロースとセルロースが会合した物質であり、それが高粘度であるなどの特徴を発揮する大きな要因となっている。そのペクチン及びヘミセルロースは「カルボン酸による帯電」という形で定義されているのだが、化学的組成の実態は不明である。

- 10 また特表 2000-503704 号公報には、約 80% 以上の一次壁からなる細胞から得られたセルロースナノフィブリルとその他の添加剤（30 質量%以下）を配合した組成物に関する開示がある。この「セルロースナノフィブリル」は実質的に特表平 11-501684 号公報の技術とほぼ同じと思われるが、異なる点は純粋なセルロース使用の開示がある点である。該発明において「一次壁からなる細胞」を原料とする意義は、結晶化度の高低にあると思われる。すなわち、二次壁（例えば木材）から誘導されるセルロースマイクロフィブリルは結晶化度が高い（70% より高い）ので、数十 nm ～ 数 μ m よりも細くすることができない。一方、該発明の主題は「本質的に非晶質（結晶化度 50% 以下）のセルロースナノフィブリルの補充（＝何らかの機能を付与するために食品等に添加すること）」である。よって、実質的に「約 80% 以上の一次壁からなる細胞から得られたセルロースナノフィブリル」とは結晶化度が 50% 以下であると解釈される。

- 25 微生物セルロースはバクテリアセルロース、細菌網状セルロース、発酵セルロースなどとも呼ばれるものであり、アセトバクター属、グルコノバクター属、シェードモナス属、アグロバクテリウム属などに属する微生物が産出するセルロースのことである。このセルロースはきわめて純粋で、かつ、マイクロフィブリルが発達した状態で微生物の細胞外に放出される。そのため精製が容易であり、その結果として得られるものは結晶化度が高く、セルロースの結晶構造解析用の材料

として有用であった。このセルロースは、他の植物細胞壁由来のセルロースとは異なるユニークなマイクロフィブリル構造を持つことから、音響用材料、製紙用添加剤、食品添加剤としての応用が検討されてきた。食品用においては、増粘、あるいは懸濁安定機能が認められ、微生物を培養する培地に特定の高分子物質を添加したり、攪拌しながら培養したり、そのようにして得られたものを離解したり、さらには、再分散性の乾燥粉末として使用する試みがあった（特開平 3-157402 号公報、特開平 8-291201 号公報、及び特表 2000-512850 号公報）。しかしながら、微生物の培養によるセルロースの生産は、培地のコストが高いこと、セルロースの生産速度が低いことなどの課題を解決するに至らず、現状では、経済的な生産技術が確立されていない。

本発明の課題は、食品に、その食感を損なうことなく、十分な増粘性及び安定性（即ち、耐熱性、懸濁性及び乳化性）を付与することのできるセルロース系素材を経済的なプロセスで提供することにある。さらには、セルロースを主体とした新規なゲル状組成物を提供することにある。

15

発明の開示

本発明者らは、特定の物性を有するセルロース性物質を原料として使用し、段階的にサイズリダクションすることにより、特定の動的粘弾性を有する微細な繊維状セルロースの水分散液を調製し、それによって上記課題を解決することを見出し、本発明をなすに至った。

20

本発明は以下の態様に関する：

(i) 植物細胞壁を原料とする、結晶性で、かつ、微細な繊維状のセルロースであって、水中で安定に懸濁する成分を 30 質量%以上含有し、かつ、0.5 質量%水分散液とした時の損失正接が 1 未満である、水分散性セルロース。

25 (i i) 水中で安定に懸濁する成分を 50 質量%以上含有し、かつ、0.5 質量%水分散液とした時の損失正接が 0.6 未満である、(i) 記載の水分散性セルロース。

(i i i) (i) 又は (i i) の水分散性セルロースを 0.0005～7 質量%と、水とを含む、水性懸濁状組成物。

(i v) (i) 又は (i i) 記載の水分散性セルロースを 50～95 質量%と、水溶性高分子及び／又は親水性物質を 5～50 質量%含む水分散性乾燥組成物。

(v) 0.5 質量%水分散液とした時の損失正接が 1 未満である、(i v)

5 記載の水分散性乾燥組成物。

(v i) 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムである、

(i v) 又は (v) 記載の水分散性乾燥組成物。

(v i i) (v i) 記載の水分散性乾燥組成物と、アルギン酸類、ガラクトマンナン及びグルコマンナンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の高糖類を

10 含む、ゲル形成性組成物。

(v i i i) (i) 若しくは (i i) 記載の水分散性セルロース、

(i i i) 記載の水性懸濁状組成物、又は (i v) ～ (v i) 記載のいずれか 1 項に記載の水分散性乾燥組成物と、アルギン酸類、ガラクトマンナン及びグルコマンナンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の高糖類を含む、ゲル状組成物。

15 (i x) 高糖類がグルコマンナンであり、スポンジ状の構造を有し、かつ、可食性である、(v i i i) 記載のゲル状組成物。

(x) 少なくとも、以下、(1) ～ (3) の工程を含む (i) 又は (i i) 記載の水分散性セルロース、あるいは (i i i) 記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

20 (1) 平均重合度が 400 以上で、かつ、 α -セルロース含有量が 60～100 質量%である植物細胞壁を起源としたセルロース性物質（但し、平均重合度が 1300 未満で、かつ、 α -セルロース含有量が 90 質量%を超えるものを除く）を、長さ 4 mm 以下のセルロース繊維状粒子水分散液に調製する工程；

25 (2) (1) の水分散液中のセルロース繊維状粒子を、その沈降容積が 70 体積%以上となるように短繊維化及び微細化処理する工程；及び

(3) (2) で得られたセルロース繊維状粒子を含む水分散液を、高圧ホモジナイザーにて 60～414 MPa で処理する工程。

(x i) (3) の工程において、水分散液の濃度が 0.1～5 質量%であり、

処理圧力が70から250MPaであり、処理回数が6回以下である、(x)記載の方法。

(x i i) (1)の工程が、さらに水溶性高分子及び／又は親水性物質を配合することを含む、(x)又は(x i)記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

5 (x i i i) 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムである、(x i i)記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

(x i v) 少なくとも、以下、(1)～(5)の工程を含むことを特徴とする(i v)又は(v)記載の水分散性乾燥組成物の製造方法。

10 (1)平均重合度が400以上で、かつ、 α -セルロース含有量が60～100質量%（但し、平均重合度が1300未満で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を超える場合を除く）である植物細胞壁を起源としたセルロース性物質を、長さ4mm以下のセルロース繊維状粒子水分散液に調製する工程；

15 (2)(1)の水分散液中のセルロース繊維状粒子を、その沈降容積が70体積%以上となるように短繊維化及び微細化処理する工程；

(3)(2)で得られたセルロース繊維状粒子を含む水分散液を、高圧ホモジナイザーにて60～414MPaで処理する工程；

(4)(3)で処理された水分散液に水溶性高分子及び／又は親水性物質を配合する工程；及び

20 (5)(4)で得られた水分散液を乾燥する工程。

(x v) 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムである、(x i v)記載の水分散性乾燥組成物の製造方法。

25 (x v i) (i)又は(i i)記載の水分散性セルロース、(i i i)記載の水性懸濁状組成物、(i v)～(v i)のいずれか1項に記載の水分散性乾燥組成物、あるいは(v i i)記載のゲル形成性組成物を含む、食品組成物。

(x v i i) (i)又は(i i)記載の水分散性セルロース、(i i i)記載の水性懸濁状組成物、あるいは(i v)～(v i)のいずれか1項に記載の水分散性乾燥組成物を乳成分含有飲料に配合することを含む、乳成分含有飲料の安定化方法。

以下、本願発明について具体的に説明する。

本発明の水分散性セルロースは植物細胞壁を起源としたセルロース性物質を原料とする。具体的には、工業的に使用が可能なセルロース性物質、例えば木材（針葉樹、広葉樹）、コットンリンター、ケナフ、マニラ麻（アバカ）、サイザル麻、ジュート、サバイグラス、エスパルト草、バガス、稲わら、麦わら、葦、竹などの天然セルロースを主成分とするパルプが好ましく使用される。これら天然セルロースを主成分とするパルプは、コストが低く、安定的に入手することができるので、これを原料として、経済的に製品を市場に供給することができる。原料確保及びコストの問題があるので、植物細胞壁を起源としないセルロース製

10 物質である微生物セルロースは本発明の原料には含まれない。

綿花、パピルス草、こうぞ、みつまた、ガンピなども使用が可能だが、原料の安定的な確保が困難であること、セルロース以外の成分の含有量が多いこと、ハンドリングが難しいことなどの理由で好ましくない場合がある。ビートパルプや果実繊維パルプなどの柔細胞由来の原料もまた同様である。再生セルロースを原料とした場合、十分な性能が発揮されないので、再生セルロースもまた本発明の原料としては含まれない。

本発明の水分散性セルロースは、微細な繊維状のセルロースからなる。本明細書中で「微細な繊維状」とは、光学顕微鏡及び電子顕微鏡にて観察及び測定されるところの、長さ（長径）が $0.5\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度、幅（短径）が $2\text{nm}\sim 60\mu\text{m}$ 程度、長さと幅の比（長径／短径）が $5\sim 400$ 程度であることを意味する。

本発明の水分散性セルロースは結晶性である。具体的には試料を乾燥した後、X線回折法（シーゲル法）で測定されるところの結晶化度が50%を越える。好ましくは55%以上である。水性懸濁状組成物の場合もまた、試料を乾燥した後、測定される。水分散性乾燥組成物の場合はそのまま測定される。水溶性高分子等の成分を含む場合、それらの成分は非晶性であり、非晶性としてカウントされるが、それでも結晶化度が50%であれば、水分散性セルロースの結晶化度としては50%以上であるといえる。例えば49%などの場合は、水分散性セルロースを他の成分から分離し、測定しなければならない。

本発明の水分散性セルロースは、水中で安定に懸濁する成分を含有する。本明細書中で、「水中で安定に懸濁する成分」とは、具体的には、0.1質量%濃度の水分散液として、これを1000Gで5分間遠心分離した時においても、沈降することなく水中に安定に懸濁しているという性質を有する成分である。該成分は、高分解能走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察及び測定される長さ（長径）が0.5～30 μ mであり、幅（短径）が2～600nmであり、長さとの比（長径／短径比）が20～400である繊維状のセルロースからなる。好ましくは、幅が100nm以下であり、より好ましくは50nmである。

通常セルロース粒子の水分散系は白濁することが特徴であり、その白さゆえに食品においてはクラウディ剤として使用されることがある。しかしながら本発明の水分散性セルロースの好ましい実施態様、すなわちほとんどの成分の幅が100nm以下になると、水分散系の光の透過性が上がり、透明性を増してくるという特徴を有する。この「水中で安定に懸濁する成分」は本発明において最も重要な要素であり、系の粘度を増加させる性質、固体微粒子を水中で安定に懸濁させる性質、乳化系の耐熱安定性を向上させる性質、他の多糖類と相互作用してゲルを形成する性質などを発揮する原因となるものである。

本発明の水分散性セルロースは、この「水中で安定に懸濁する成分」を全セルロース中に30質量%以上含有する。この成分の含有量が30質量%未満であると、前述の増粘性等の機能が十分に発揮されない。含有量が多いほど好ましいが、50質量%以上であればより好ましい。なお、本願発明の水性懸濁状組成物及び水分散性乾燥組成物については、組成物に含まれる全セルロース分のうちの30質量%以上が、水中で安定に懸濁する成分である。

本発明の水分散性セルロースは、0.5質量%濃度の水分散液とした時に、歪み10%、周波数10rad/sの条件で測定される損失正接（ $\tan \delta$ ）が1未満であり、好ましくは0.6未満である。損失正接の値は、水分散液の動的粘弾性を示すものであり、値が低いほど水分散液がゲル的な性質をとる。ゲルとは、たとえば高分子水溶液においては、溶質（高分子鎖）が三次元的な網目構造を形成し、溶媒（水）を不動化（固定化）する状態と考えられている。一般論として、ゲル形成性水溶性高分子の場合、低濃度では損失正接が1以上であるが、濃度が

上がるに連れて値が下がり、ゲルを形成する濃度では1未満となるといわれている。一方、本発明の水分散性セルロースは、前述の測定条件では損失正接が1未満であるが、流動性があり、真性のゲルではない。すなわち、低周波数あるいは低歪みにおいては分散質（微細な繊維状のセルロース）が三次元網目構造を形成し、分散媒（水）を固定化する性質、すなわちゲル的性質を有する、ということである。損失正接が1以上であると、懸濁安定性や後述する他の多糖類とのゲル形成性が劣る。0.6未満であるとそれらの性能はさらに秀でたものとなる。

本発明の水分散性セルロースは液体との混合（分散）状態、又は固体（粉末）の状態のいずれでも利用することができる。好ましい状態は水と混合（分散）した状態である。この場合、水分は輸送上の観点からより少ない方が好ましいが、水や食品中への配合（分散）のしやすさの点から水分は80質量%以上が好ましい。水以外の液体としては親水性の液体、例えばエタノールやグリセリンを同様の目的で使用する事ができる。好ましい実施態様は、水分分散性セルロース0.0005～7質量%と水からなる、スラリー状もしくはペースト状の水性懸濁状組成物であり、取り扱い及び食品への配合性がよい。水分分散性セルロース量が0.0005質量%未満であるとほとんど水と変わらず、なんら効果がない。7質量%以上だと流動性がなくなり、取り扱いが困難となる。

本発明の、水分分散性セルロース及び水性懸濁状組成物には、単糖類、オリゴ糖類、糖アルコール類、デンプン類、可溶性デンプン、デンプン加水分解物、油脂類、蛋白質類、食塩、各種リン酸塩等の塩類、乳化剤、増粘剤、安定剤、ゲル化剤、酸味料、保存料、殺菌料、酸化防止剤、防かび剤、日持ち向上剤、香料、色素など食品に使用される成分を適宜配合することは自由である。但し、水性懸濁状組成物の場合、そのような成分の配合はおおよそ13質量%が上限である。それ以上となると、全体の固形分が高く、流動性が低下し、取り扱いが困難となる。すなわち、水性懸濁状組成物の好ましい組成は、水分分散性セルロース0.0005～7質量%、水80～99.9995質量%、その他の成分0～13質量%である。

本発明の水分散性セルロース及び水性懸濁状組成物はきわめて水中での懸濁安定性が高い。そのため、従来の微小繊維状セルロースのように、保水度

(JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 26) やろ水度

(Freeness: JIS P 8121) を測定することができない。

5 保水度を測定する場合、絶乾 0.5 g 相当量のセルロースを含む水懸濁液を、目開き 74 μ m の金属製ワイヤ (ϕ 20 mm) を張った金属製カップろ過器に注ぎ、吸引装置で徐々に吸引した時に均一なマット状とならなければならない。しかし、本発明品はそのような場合でも、目詰まりを起こしてマット状にならないか、あるいは金属製ワイヤを通り抜けてしまう。目詰まりを起こした場合、仮に、その後の操作である 3000 G (15 分) による遠心分離操作を行ったとしても脱水することはできず、上部に離水が生じてしまう。

10 また、ろ水度 (カナダ標準形) を測定する場合、黄銅製のふるい板 (厚さ 0.51 mm、直径 0.51 mm の穴が表面 1000 mm² 当たり 969 個ある) で濾過するような操作を含む。0.3 質量% のセルロース (パルプ) 繊維水分散液を通す時、セルロース繊維がふるい板の上に積層することにより、水の落下速度が変わることを利用し、セルロース繊維の叩解の程度を判定するというものである。

15 本発明品のろ水度を測定すると、水分散性セルロースはふるい板にとどまることなく通過してしまう。詳細を省くが、セルロース繊維の叩解 (以下、微小繊維化、という) の程度が進行すると、ろ水度は段々小さくなるが、(製紙用パルプ繊維として) 過剰に短く、細くなると、繊維がふるい板を繊維が通過するようになり、ろ水度は段々大きくなってゆく。すなわち微小繊維化が進行すると、ろ

20 水度ははじめは減少するが、その後増加するのである。すなわち、測定の目的と原理から、極端に微細な繊維状になったセルロースの場合、このような測定を行うこと自体が不適当と言える。

以上のことより、従来の微小繊維状セルロースは、保水度やろ水度を測定されていることを考えると、繊維の微細さの程度が本発明品ほどに進行していないと

25 いうことがわかる。すなわち本発明品は従来の微小繊維状セルロースとは一線を画するものと言える。

本発明の水分散性乾燥組成物は、水分散性セルロースを 50 ~ 95 質量% と、水溶性高分子及び/又は親水性物質を 5 ~ 50 質量% 含む乾燥物であり、顆粒状、粒状、粉末状、鱗片状、小片状、シート状を呈する。この組成物は、水中に投入

し、機械的な剪断力を与えた時、その粒子等が崩壊して、微細な繊維状のセルロースの水中への分散を生じることを特徴とする。水分散性セルロースが50質量%未満になると、セルロースの比率が低くなって増粘や安定化等の効果が発揮されない。95質量%以上になると、相対的にその他の成分の配合比率が下がるので、水中の十分な分散性を確保することができない。機能発揮の程度と水中における分散性を確保するという観点からすると、水分散性セルロースの好ましい配合量は65～90質量%であり、水溶性高分子及び／もしくは親水性物質の好ましい配合量は10～35質量%である。

従来の微小繊維状セルロースにおいては、同様な乾燥組成物を調製する試みがなされている（特開昭59-189141号公報、特開平3-42297号公報、特開昭60-186548号公報、特開平9-59301号公報）。しかしながらこれらはいずれも、水中に投入しても微小繊維状セルロースが乾燥前の状態へと、十分に復元していなかった。これは、繊維の微小化が不十分であり、分岐した束状の繊維が多数存在し、それらが乾燥時に角質化（合一）しやすいためと思われる。一方、本発明の水分散性セルロースは構成単位がきわめて微細な繊維状であり、分岐した束状の繊維がほとんど存在しないために、水溶性高分子等の角質化防止効果が有効に作用しやすいものと思われる。おそらくそのために、水中で分散されることにより、容易に乾燥前と同程度の状態に復元される。

本発明に使用される水溶性高分子とは、乾燥時におけるセルロース同士の角質化を防止する作用を有するものであり、具体的にはアラビアガム、アラビノガラクトタン、アルギン酸及びその塩、カードラン、ガッティールガム、カラギーナン、カラヤガム、寒天、キサントガム、グアーガム、酵素分解グアーガム、クインシードガム、ジェランガム、ゼラチン、タマリンド種子ガム、難消化性デキストリン、トラガントガム、ファースセルラン、プルラン、ペクチン、ローカントビーンガム、水溶性大豆多糖類、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウムなどから選ばれた1種又は2種以上の物質が使用される。

中でも、カルボキシメチルセルロース・ナトリウムが好ましい。このカルボキシメチルセルロース・ナトリウムとしては、カルボキシメチル基の置換度が0.

5～1.5、1質量%水溶液の粘度が5～9000 mPa・s程度のものの使用が好ましい。より好ましくは、置換度が0.5～1.0、1質量%水溶液粘度が1000～8000 mPa・s程度のものである。

本発明に使用される親水性物質とは冷水への溶解性が高く、粘性を殆どもた
5 さず、常温で固体の物質であり、デキストリン類、水溶性糖類（ブドウ糖、果糖、
蔗糖、乳糖、異性化糖、キシロース、トレハロース、カップリングシュガー、パ
ラチノース、ソルボース、還元澱粉糖化飴、マルトース、ラクツロース、フラク
トオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖等）、糖アルコール類（キシリトール、マルチト
10 ール、マンニトール、ソルビトール等）、から選ばれる1種又は2種以上の物質
である。水溶性高分子は前述の通り、セルロースの角質化を防ぐ効果があるが、
物質によっては乾燥組成物内部への導水性に劣る。従って、乾燥組成物を水中に
分散するには、より強い機械的剪断力で、より長い時間分散する必要がある場
合がある。一方、親水性物質は主として導水性を強化する機能があり、具体的
15 には乾燥組成物の水崩壊性を促進させる。この作用としては特にデキストリン類が
強いため、デキストリン類を用いるのが好ましい。

本発明に使用されるデキストリン類とは、澱粉を酸、酵素、熱で加水分解する
ことによって生じる部分分解物のことであり、グルコース残基が主として $\alpha-1$,
4結合及び $\alpha-1$, 6結合からなり、DE (dextrose
e q u i v a l e n t) として、2～42程度のものが使用される。ブドウ糖や
20 低分子オリゴ糖が除去された分枝デキストリンも使用することができる。

本発明の水分散性乾燥組成物には水分散性セルロースと水溶性高分子と親水性
物質以外に、懸濁安定性や風味、外観等の改善を目的として、デンプン類、油脂
類、蛋白質類、食塩、各種リン酸塩等の塩類、乳化剤、酸味料、甘味料、香料、
色素等の食品に使用できる成分を適宜配合されていてもよい。個々の成分の配合
25 量は、計85質量%を最大とし、製造性、機能、価格等を適宜考慮して決定され
る。

本発明の水分散性乾燥組成物は、前述の通り、水中に投入し、機械的な剪断力
を与えた時、構成単位（粒子等）が崩壊し、微細な繊維状のセルロースが水中に
分散するようになる。このとき「機械的な剪断力」は、0.5質量%水分散液を、

回転型のホモジナイザーで、最大でも15000rpmで15分間分散することにより与えられ、温度は80℃以下で処理することを意味する。

このようにして得られた水分散液は、「水中で安定に懸濁する成分」が全セル
5 ロース分に対して30質量%以上存在する。そして、この水分散液の0.5質量
%における損失正接は1未満である。水分散性セルロース中の「水中で安定に懸
濁する成分」の含有量と損失正接の測定方法は後述する。水分散性セルロース中
の「水中で安定に懸濁する成分」は、前述したとおり、長径0.5~30μm、
短径2~600nmである。長径/短径比は20~400である。好ましくは、
幅が100nm以下であり、より好ましくは50nmである。

10

以下、本発明の水分散性セルロース、水性懸濁状組成物、水分散性乾燥組成物
の製法について説明する。

本発明の水分散性セルロースの原料の種類は、前述したように、植物細胞壁を
起源としたセルロース性物質が使用される。ここでは、その一般的な物性につい
15 て解説する。本発明の水分散性セルロースを効率よく製造するためには、平均重
合度が400以上で、かつ、α-セルロース含有量が60~100質量%である
セルロース性物質を用いることが好ましい。但し、その範囲内でも平均重合度が
1300未満で、かつ、α-セルロース含有量が90質量%を越えるものは含ま
れない。より好ましくはα-セルロース含有量が85質量%以下、最も好まし
20 くは75質量%以下である。特に好ましい原料は、木材パルプ、コットンリンター
パルプ、麦わらパルプ及び竹パルプである。原料の平均重合度が1300未満で
あり、かつ、α-セルロース含有量が90質量%を越える場合は、0.5質量%
の水分散液とした時の損失正接値を1未満とすることがきわめて難しい。（平均
重合度及びα-セルロース含量の測定方法は後述する。）

25

本発明の水分散性セルロースの製造方法のポイントは、簡単に表現すれば、原
料中に存在するセルロースマイクロフィブリルをできるだけ微細化された状態でか
つ、短繊維化させることなく取り出すことにある。ここでいう、「短繊維化」と
は、セルロースマイクロフィブリルの繊維長を、たとえば、切断等の作用により短
くすること、あるいは短くなった状態を意味する。「微細化」とはセルロースミ

クロフィブリルの繊維径を、たとえば、引き裂く等の作用により細くすること、あるいは細くなった状態を意味する。現在の技術では「微細化」は多少なりとも「短繊維化」を伴い、引き裂き作用のみを与えて「微細化」のみを進行させる装置はない。

- 5 特に、原料セルロース性物質の平均重合度が低いと「短繊維化」が生じやすく、粗大な繊維がなくなるまで微細化処理をおこなうと、短繊維化も同時に進行し、結果として、得られる繊維状セルロースの0.5質量%の水分散液の損失正接値は1以上となってしまう。

- また、原料セルロース性物質の α -セルロース含有量も、上記損失正接値に影響を及ぼす。すなわち、 α -セルロース含有値が高いと、「微細化」と「短繊維化」が同時に進行するために、0.5質量%の水分散液の損失正接値は1以上となりやすく好ましくない。ちなみに、 α -セルロースとは17.5重量NaOH水溶液にも溶解せず、これは重合度が比較的大きく、かつ、結晶性も高いと考えられている。原料のセルロース系物質に含まれる α -セルロース以外の成分、すなわち、 β -セルロース、 γ -セルロース、ヘミセルロースなどの含有量が増え
- 10 ると、「短繊維化」よりも「微細化」が優位に進行する傾向にある。このため、 α -セルロース以外の成分の含有量が増えると、水分散液の損失正接値は1未満となりやすくなる。これは、 α -セルロース成分は結晶性の高いマイクロフィブリル成分を構成し、その他の成分はそれらの周辺に位置するという構造をとっているためであると推定している。
- 15 20

- 本発明においては、「短繊維化」をできるだけ抑えながら、「微細化」を進行させるため、用いる原料セルロース性物質は、より平均重合度が高く、 α -セルロース含有量が低いものが好ましい。しかしながら、一般的に、 α -セルロース成分は重合度が高いため、 α -セルロース含有量が低いと、平均重合度も同時に下がる傾向にある。そのため、両者の最適なバランスについては詳細な検討が必要である。
- 25

その結果、原料のセルロース性物質の平均重合度が400以上、1300未満の場合は、 α -セルロース含有量が60～90質量%、平均重合度が1300以上の場合は、同含有量が60～100質量%のときに、「短繊維化」よりも「微

細化」が優位に進行することを見出した。なお、 α -セルロース含有量が60質量%未満の場合は、相対的に微細な繊維状のセルロースとなり得る成分が減少してしまうので、不適當である。

5 本発明に使用される原料は、微細化の促進を目的として、前処理を行ってから使用してもよい。前処理法の例としてはたとえば、希薄なアルカリ水溶液（たとえば、1mol/LのNaOH水溶液）に数時間浸漬したり、希薄な酸水溶液に浸漬したり、酵素処理したり、あるいは爆砕処理することなどがあげられる。

次に、本発明の水分散性セルロース等の製造方法の例を示す。

(1) セルロール繊維状粒子水分散液の調製

10 本発明に使用される原料のセルロース性物質は、まず、長さ4mm以下の繊維状粒子に粉碎する。全個数（本数）の50%以上は長さ約0.5mm以上であることが好ましい。より好ましくは全ての粒子の長さが3mm以下、最も好ましくは2.5mm以下である。粉碎方式としては、乾式/湿式いずれの方式でも可能である。乾式ならばシュレッダー、ハンマーミル、ピンミル、ボールミルなどが使用
15 使用できるし、湿式ならば高速回転型ホモジナイザー、カッターミルなどが使用できる。必要に応じて各機械に投入しやすいサイズに加工した後に処理する。複数回粉碎処理を行ってもよい。湿式媒体攪拌型粉碎機のような強力な粉碎機にかけると過剰に短繊維化してしまうので好ましくない。

好ましい機械は、湿式のコミトロール（URSCHEL

20 LABORATORIES, Inc.）である。コミトロールを使用する場合は、例えば原料パルプを5～15mm角に裁断した後、水分72～85%程度に含水させ、カッティングヘッドあるいはマイクロカットヘッドを装着した装置に投入して処理すればよい。

ついで、得られた繊維状粒子を水に投入し、プロペラ攪拌、回転型ホモジナイ
25 ザーなどを用いて、凝集させることなく分散する。パルプ化の工程等の結果、既に繊維状粒子の長さが短くなっている原料の場合は、上記、ミルによる粉碎を行わずとも、この分散操作のみで長さ4mm以下の繊維状粒子の水分散液とすることができ
る場合もある。この分散操作における、分散液のセルロース分濃度は0.1～5質量%程度が好ましい。この時、繊維状粒子の懸濁安定化、凝集防止を目

的として、水溶性高分子及び／もしくは親水性物質を配合してもよい。カルボキシメチルセルロース・ナトリウムの配合は望ましい実施態様の一つである。

(2) セルロース繊維状粒子の短繊維化及び微細化

- (1) で得られた水分散液中に存在するセルロース繊維状粒子にある程度の短
- 5 繊維化と、微細化の処理を施し、その沈降体積が70体積%以上になるようにする。好ましくは沈降体積が85体積%以上である。ここでいう、沈降体積とは、微細なセルロース繊維状粒子が均一に懸濁するように水に分散して得られる、セルロース分0.5質量%水分散液100mLを注ぎ込んだ内径25mmのガラス管を、数回上下反転して内容物を攪拌した後、室温で4時間静置した時に観察さ
- 10 れる白濁した懸濁層の体積を意味する。

- 上記、短繊維化及び微細化は、高速回転型ホモジナイザー、ピストン型ホモジナイザー、砥石回転型粉砕機などの装置を用いて、(1) で得られた水分散液を処理することにより実施することができる。好ましい装置は砥石回転型粉砕機である。砥石回転型粉砕機とは、コロイドミルあるいは石臼型粉砕機の一つであり、
- 15 例えば、粒度が16～120番の砥粒からなる砥石をすりあわせ、そのすりあわせ部に前述の水分散液を通すことで、粉砕処理される装置のことである。必要に応じて、複数回処理を行ってもよい。砥石を適宜変更するのは好ましい実施態様の一つである。たとえば、砥石回転型粉砕機は、「短繊維化」と「微細化」の両方に寄与するが、その寄与の割合は砥粒の粒度を選択することにより調整することが
- 20 ができる。すなわち、短繊維化を目的とする場合は46番以下の砥石が有効であり、微細化を目的とする場合は46番以上の砥石が有効である。46番はいずれの作用も有する。具体的な装置としては、プーアファインミル（グランダーミル）（株式会社栗田機械製作所）、セレンディピター、スーパーマスコロイダー、スーパーグラインデル（以上、増幸産業株式会社）などがあげられる。

25 (3) 高圧ホモジナイザー処理

(2) で短繊維化及び微細化された繊維状セルロース粒子を含む水分散液を高圧ホモジナイザーにて、60～414MPaの圧力で処理することにより、水分散性セルロース及び水性懸濁状組成物が調製される。必要に応じて複数回処理を行う。遠心分離等の操作によってより微細なセルロース成分を分取してもよい。

繊維状セルロース粒子の平均重合度が2000以上で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を越える場合は10回以上あるいは20回以上、高圧ホモジナイザー処理する必要がある場合があるが、生産効率を考慮すると、原料や、工程(2)における砥石回転型粉砕機の処理条件を適当に選択することにより、6

5 回以下にとどめることが好ましい。

一般的に、処理回数を増やすと、粘度は上昇した後、徐々に低下してくる。これは、処理回数が増えるに従い、「微細化」の方が、「短繊維化」よりも早くその限界に到達するため、「微細化」の限界に達するまで系の粘度が上昇したあとは、処理回数の増加に応じて、実質的に「短繊維化」のみが進行し、系の粘度を

10 低下させていると考えられる。

セルロース粒子の濃度は低いほど「微細化」が優先して進む傾向にあり、結果として見かけ粘度の最高到達値が高くなり、かつ、損失正接が低くなる。処理圧もまた低いほど最高到達粘度が高くなり、損失正接が低くなる傾向があるが、処理回数を増やす必要があり、結果として生産性が低くなる。その場合、 α -セル

15 ロース含有量が高いと、最高到達粘度に達しにくい。逆に、処理圧が高いとより少ない処理回数で最高到達粘度に到達するが、「短繊維化」が進みやすく、粘度の絶対値はより低くなる。

以上の知見により、本願発明におけるホモジナイザーの処理圧の下限は60 MPaであり、上限は414 MPaとなる。60 MPa未満だと「微細化」が充

20 分に進まず、本発明の水分散性セルロースを製造することが出来ない。414 MPaを越える圧力をかけることの出来る装置は、現在では見あたらない。好ましくは70～250 MPaであり、さらに好ましくは80～150 MPaである。

処理される水分散液のセルロース粒子濃度はおよそ0.1～5質量%が好ましい。さらに好ましくは0.3から3質量%である。

25 処理温度は5～95℃程度を適宜選択すればよい。より高温で処理する方が、微細化が進みやすいが、原料によっては著しく短繊維化が進む場合がある。例えば木材パルプの場合は75℃以上では微細化が進み、高粘度化しやすいが、麦わらパルプやバガスパルプの場合は低粘度化する傾向があるので、25～60℃で処理することが好ましい。

具体的な装置としては、圧力式ホモジナイザー（Invensys APV社、株式会社イズミフードマシナリー、三和機械株式会社）、エマルジフレックス（AVESTIN, Inc.）、アルティマイザーシステム（株式会社スギノマシン）、ナノマイザーシステム（ナノマイザー株式会社）、マイクロフルイダイ
5 ザー（MFIC Corp.）などがある。

（４）水溶性高分子及び／又は親水性物質の配合

任意により（３）で処理された水分散液に、水溶性高分子及び／又は親水性物質を配合することができる。水溶性高分子及び／又は親水性物質の投入は、水溶液としてから投入してもよいし、また、粉体のまま投入してもよい。粉体を投入
10 する場合は、ままこになりやすく、特に固形分濃度が高い場合は流動性が悪いので、適宜、適当な攪拌・混合機を選択して使用する。

（５）乾燥

本発明の水分散性乾燥組成物を製造する場合、（４）で得られた水分散液を乾燥するが、これは公知の方法を使用すればよい。しかしながら、乾燥物が硬いか
15 たまりにならないような方法が望ましく、例えば、凍結乾燥法、噴霧乾燥法、棚段式乾燥法、ドラム乾燥法、ベルト乾燥法、流動床乾燥法、マイクロウェーブ乾燥法、起熱ファン式減圧乾燥法などが適当である。高温で長時間乾燥すると、水分散性が悪化する。これは、セルロース粒子（繊維）間の角質化が強く進行するためと思われる。乾燥温度は 120°C 以下、特に 110°C 以下が水分散性の観点
20 からは、好ましい。乾燥後の水分は、取り扱い性、経時安定性を考慮すれば、 15 質量%以下が好ましい。より好ましくは 10 質量%以下である。最も好ましくは 6 質量%以下である。 2 質量%未満になると静電気が帯電し、粉末の取り扱いが困難になる場合がある。

乾燥物は必要に応じて粉砕する。粉砕機としてはカッターミル、ハンマーミル、
25 ピンミル、ジェットミルなどが使用され、目開き 2 mm の篩をほぼ全通する程度に粉砕する。より好ましくは目開き $425\text{ }\mu\text{m}$ の篩をほぼ全通し、かつ、平均としては $10\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ となるように粉砕する。このようにして、水分散性乾燥組成物が製造される。

本発明のさらなる態様であるゲル形成組成物は、水分散性乾燥組成物と、アル

ギン酸類、ガラクトマンナン、グルコマンナンから選ばれる少なくとも1種之多糖類粉末を混合することにより得られる。これらの粉末は、公知の方法、すなわち、容器回転型混合機（円筒形、V形、二重円錐形、等）や、容器固定型混合機（リボン形、スクリュウ形、パドル形、遊星運動形、高速流動形、回転円盤形、

- 5 等）や、流動化形混合機、気流攪拌形混合機などの装置を使用して混合される。それらは、おおよそ水分酸性乾燥組成物10～90質量%と多糖類90～10質量%の比率で混合される。

- 上記の方法にて得られる、本発明の水分散性セルロース、水性懸濁状組成物、水分散性乾燥組成物及びゲル形成性組成物は水不溶性物質であるセルロースを主成分とするが、著しく微細な繊維状であるため食品に配合した場合、ザラツキや粉っぽさといった不良な食感がない。また、増粘性、保形性、懸濁安定性、乳化安定性、耐熱安定性（耐熱保形性、蛋白質の変性防止）やボディ感を付与する性能に優れる。これらの性質は、食品分野のみならず、医薬品、化粧品、工業用途においても使用が可能である。
- 15 本発明の水分散性セルロース、水性懸濁状組成物、水分散性乾燥組成物及びゲル形成性組成物を配合できる食品組成物の例としては、「コーヒー、紅茶、抹茶、ココア、汁粉、ジュース、豆乳等の嗜好飲料」、「生乳、加工乳、乳酸菌飲料等の乳成分含有飲料」、「カルシウム強化飲料等の栄養強化飲料並びに食物繊維含有飲料等を含む各種の飲料類」、「バター、チーズ、ヨーグルト、コーヒーホワ
- 20 イトナー、ホイッピングクリーム、カスタードクリーム、プリン等の乳製品類」、「アイスクリーム、ソフトクリーム、ラクトアイス、アイスマルク、シャーベット、フローズンヨーグルト等の冷菓類」、「マヨネーズ、マーガリン、スプレッド、ショートニング等の油脂加工食品類」、「スープ類」、「シチュー類」、「ソース、タレ、ドレッシング等の調味料類」、「練りがらしに代表される各種
- 25 練り調味料」、「ジャム、フラワーペーストに代表される各種フィリング」、「各種のアン、ゼリー、嚥下障害者用食品を含むゲル・ペースト状食品類」、「パン、麺、パスタ、ピザ、コーンフレーク等の穀物を主成分とする食品類」、「キャンディー、クッキー、ビスケット、ホットケーキ、チョコレート、餅等を含む和・洋菓子類」、「蒲鉾、ハンペン等に代表される水産練り製品」、「ハム、

ソーセージ、ハンバーグ等に代表される畜産製品」、「クリームコロッケ、中華用アン、グラタン、ギョーザ等の各種の惣菜類」、「塩辛、カス漬等の珍味類」、「経管流動食等の流動食類」、「サプリメント類」及び「ペットフード類」等があげられる。これらの食品はレトルト食品、冷凍食品、電子レンジ用食品等のように、形態又は用時調製の加工手法が異なっても本発明に含まれる。

5 現在、食品に配合される主要なセルロース製品は結晶セルロース（複合体）である。結晶セルロース複合体は水中で攪拌するとコロイド状の結晶セルロース微粒子が発生し、通常このような状態で食品に配合される。コロイド状結晶セルロース粒子は粒子表面のマイナス荷電に由来する粒子間反発力と、粒子の棒状形態
10 に由来する三次元的網目構造によって、懸濁安定性や乳化安定性などの機能を発揮していた。しかしながら、構成単位が粒子であるがゆえに、低pHになると粒子表面の荷電が中和されて懸濁安定性が低下したり、網目構造を形成するにはある程度の量が必要であった。

しかしながら、本発明の水分散性セルロースはコロイド状の結晶セルロース粒
15 子とは異なり、きわめて微細な繊維状の形状を有する。水中では折れ曲がったり、丸まったりすることなく、比較的まっすぐな状態で存在する。そのため、大きな排除体積を有する。この立体障害が、増粘性、保形性、懸濁安定性、乳化安定性、耐熱安定性などの機能を発揮する原因と考えられる。そのため、きわめて低添加量で機能が発揮され、しかも、低pHや高イオン濃度環境においても粘度や懸濁
20 安定性に影響を受けることが少ない。食品組成物中における水分散性セルロース（あるいは水性懸濁状組成物、あるいは水分散性乾燥組成物）の配合量は、配合する目的によって異なるが例を上げれば、低カロリーペーストで1～5質量%程度、ファットスプレッドで0.05～2質量%程度、冷菓類で0.01～1質量%、マヨネーズタイプのドレッシングで0.1～0.5質量%程度、たれや液状
25 ドレッシングで0.1～0.5質量%程度、飲料で0.0005～0.1質量%程度の配合量である。

食品組成物に配合する場合は、他の粉末原料とともに配合し、公知の方法で製造すればよい。しかしながら、本発明品を単独で、あるいはいくつかの成分と共に0.25～2質量%程度の濃度で水分散液としてから食品組成物に配合するこ

とはより好ましい使用方法である。水への分散の際に、温度を60～80℃とし、高速回転型のホモジナイザーやピストン型のホモジナイザー又はカッターミキサーを用いて実施することはさらに好ましい。

5 コーヒーや紅茶などの飲料には、味をまろやかにしたり、栄養成分を強化したり、あるいは、乳の味を付与する目的で、牛乳やクリーム、全脂粉乳、脱脂粉乳などの乳成分を配合することが多い。しかしながら、長期間の保存や、加熱などにより、乳成分（脂肪球）の乳化が損なわれ、油脂成分が飲料の上面に浮上し、飲料上面における容器との接触部位にリング状に集まることがある。それが進行すると上面全体が白い膜で覆われるようになる。飲料をふると一時的に解消されるが、静置するとすぐに薄膜で覆われる。ひどい場合には、油脂が容器内壁にリング状に固着したり、あるいは、それがはがれて飲料中に混入するようになる。10 そうするともはや商品は商品価値を失い、顧客によるクレームとなる。これが「オイルオフ」「オイルリング」と呼ばれる問題である。また、乳化が壊れると、乳蛋白が凝集し、容器底部に沈殿することもある。これもまた、外観の悪化と味15 質の低下を引き起こしてしまう。近年は、缶のみならず、ビンやPETボトルといった種々の透明容器が汎用されるようになり、さらにはホットで販売されるPETボトル入り飲料まで出現するに至り、有効な安定化技術の出現が待ち望まれている。

本発明品は乳成分を含有する飲料に配合すると、上記のような問題の解決に有効である。本発明でいう乳成分とは、液状乳類（生乳、牛乳、等）、粉乳類（全粉乳、脱脂粉乳、等）、練乳類（無糖練乳、加糖練乳、等）、クリーム類（クリーム、ホイップクリーム、等）、発酵乳などを意味し、その配合量は無脂乳固形分として0.1～12%程度、乳脂肪分として0.01～6%程度である。配合量は目的とする飲料（例えば、乳飲料、乳入り清涼飲料、等）に応じて適宜選択25 される。

本発明でいう乳成分含有飲料とは、具体的には、加工乳、発酵乳飲料、酸性乳飲料、ミルク入り茶類（紅茶、抹茶、緑茶、麦茶、ウーロン茶、等）、ミルク入りジュース類（果汁入り飲料、野菜汁入り飲料、等）、ミルク入りコーヒー、ミルク入りココア、栄養バランス飲料、流動食などのことである。原料としては、

- 水分散性セルロース（あるいは水性懸濁状組成物、あるいは水分散性乾燥組成物）と、乳成分と、飲料の主成分と、水の他に、甘味料、香料、色素、酸味料、香辛料、乳化剤（グリセリン脂肪酸エステル・モノグリセリド、グリセリン脂肪酸エステル・有機酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、ソルビタン酸脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、レシチン、リゾレシチン、ステアロイル乳酸カルシウム等。脂肪酸エステルを構成する脂肪酸は炭素数6～22の飽和又は不飽和の脂肪酸であり、例えばカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸などである。有機酸モノグリセリドの有機酸は酢酸、乳酸、クエン酸、コハク酸、ジアセチル酒石酸などである。）、カゼインナトリウム、増粘安定剤（ κ カラギーナン、 ι カラギーナン、 λ カラギーナン、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ローカストビーニングガム、グアーガム、タラガム、ペクチン等）、結晶セルロース、食物繊維（難消化性デキストリン、ポリデキストロース、酵素分解グアーガム、水溶性大豆多糖類等）、栄養強化剤（ビタミン、カルシウム等）、フレーバー素材（コーヒー粉末、ミルクフレーバー、ブランデー等）、食品素材（果肉、果汁、野菜、野菜汁、デンプン、穀類、豆乳、ハチミツ、植物性油脂、動物性油脂等）、調味料（みそ、しょうゆ、塩、グルタミン酸ナトリウム等）、などを配合してもよい。

乳成分含有飲料の製造は、公知の方法に従う。一例を挙げれば、粉体原料（砂糖、脱脂粉乳など）を温水に加えて攪拌・溶解（分散）し、コーヒー抽出液や果汁、クリームなどの液体原料を配合し、均質化後、容器に充填して製造される。殺菌は製品の原料、商品形態（缶、ビン、PETボトル、紙パック、カップ、等）、希望する保存条件（チルド、常温、加温、等）や賞味期限に応じて、HTST殺菌、ホットパック殺菌、レトルト殺菌などの方法を適宜選択して実施される。本発明の飲料は、水分散性セルロース（あるいは水性懸濁状組成物、あるいは水分散性乾燥組成物）を含む全成分が配合された後、少なくとも1回は均質化処理を施すことが望ましい。これによって、乳成分が高度に安定化される。

水分散性乾燥組成物は粉体原料とともに配合してもよい。但し、水分散性乾燥組成物は飲料中で微細な繊維状のセルロースに分散した状態で存在しなければ効果が発揮されないので、高速回転型のホモジナイザー等の強い攪拌機で攪拌することが望ましい。あるいは、あらかじめ水あるいは温水で水分散性乾燥組成物を

5 攪拌して、分散液を調製してから配合してもよい。分散液調製時に、温度を60～80℃とし、ピストン型高圧ホモジナイザー（10MPa以上）を用いることは好ましい実施態様の一つである。

水分散性セルロース（あるいは水性懸濁状組成物、あるいは水分散性乾燥組成物）の、乳成分含有飲料に対する配合量は、およそ0.001～0.5%（固

10 形分）である。好ましくは0.005～0.2%であり、さらに好ましくは0.007～0.1%である。配合量が少ないとオイルオフ防止等の効果が充分発揮されず、また、配合量が多すぎると系の粘度が上がり、飲料本来の食感（のどごし、糊状感、等）が損なわれて、商品価値が低下してしまう。オイルオフ発生等の機構の詳細は不明ながら、おそらく乳成分由来の脂肪球が熱振動によって衝突

15 し、乳化が壊れ、油脂成分は浮上し、蛋白質は沈降すると思われる。本発明品を用いた場合、微細な繊維状のセルロースが飲料全体にネットワークを形成し、それが立体障害となって、脂肪球同士の衝突を妨げ、乳化破壊を防止しているのではないかと考える。また、セルロースは乳成分（脂肪球）と弱く相互作用する傾向があるので、脂肪球が微細な繊維状のセルロースの近傍に束縛され、そのため

20 に脂肪球の熱振動を抑制している可能性もある。

ミルクコーヒー飲料の場合は、0.008～0.08%程度の配合が適当である。従来の結晶セルロースなどのセルロース系添加剤の場合、グリセリン脂肪酸エステルとの併用でオイルオフが抑制されるが、60℃くらいの高温で保存すると、乳成分と結晶セルロースが相互作用して凝集が生じる場合があった。しかし

25 ながら本発明の飲料は、0.08%以下という低配合量でも、チルド保存（5℃）や常温保存（25℃）のみならず、ホット（60℃）においても、オイルオフやオイルリングはもちろん、乳蛋白の沈降や系の凝集、分離のほとんどない、均一な外観を維持することができる。もちろん、乳化剤やカラギーナン、カゼインナトリウム、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム、結晶セルロースなど、

従来より効果が認められている物質を配合してもよい。これによって、例えば、オイルオフ等の外観の変化なしに、PETボトル入りのミルクコーヒーをホットで販売することが可能となる。

従来、結晶セルロースや微小繊維状セルロースの高濃度水分散液はゲルを形成
5 することが知られているが、このゲルは「weak gel」と呼ばれるものであった。すなわち、わずかな応力がかかった場合には流動せず、弾性体のように挙動するが、大きな応力がかかった場合には流動するのである。しかも、応力が無くなれば、またもとの弱いゲル性を発揮するのである。このようなゲルはマヨネーズのようなやわらかさや流動性を示すが、ゼリーやプリンのような保形性や
10 食感を呈することはない。

ところが、本発明のゲル形成性組成物は、水分散液とした後、静置しておく
ゼリーやプリンのようなゲル、いわゆる真性のゲル(true gel)を形成する。真性のゲルは過剰な応力がかかっても流動化せずに構造体が破壊してしまう点、weak gelとは異なる。真性のゲルをすりつぶすと小さなゲルの集
15 まり、すなわちマイクロゲルという状態を呈するが、これはweak gelの一種である。

従来、複数の多糖類を併用してゲルを形成させる技術は多数あった。たとえば、キサンタンガムとローカストビーンガム、カラギーナンとローカストビーンガムなどがそれである。セルロースと他の多糖類からなる真性のゲルとしては、特開
20 昭63-196238号公報に、微小繊維状セルロース(微小繊維セルロース)とコンニャク芋又はコンニャク粉と混合してスラリー状とした後、乾燥あるいは凍結・解凍することによってゲル状物が得られることが開示されている。しかしながら、このゲルは、乾燥した場合にはグミキャンデーのような非常に硬いものとなり、また、凍結解凍した場合には著しく離水し、不均一な組織でかみ切れな
25 いような強度を有し、食品用ゲルとしては使用できないものだった。

本発明で使用されるアルギン酸類とはアルギン酸及びその塩、及びアルギン酸プロピレングリコールエステルを意味する。いずれも水に溶解した状態で使用する必要があるので場合によってはpHや塩濃度を制御する必要がある。アルギン酸ナトリウムは水溶性なので特に好ましい。アルギン酸は β -D-マンヌロン酸

- (Mと略する)と α -L-グルロン酸(Gと略する)からなる1, 4結合のブロック共重合体である。Mからなるブロック(M-M-M-M)と、Gからなるブロック(G-G-G-G)と、両残基が交互に入り交じっているブロック(M-G-M-G)、という3つのセグメントから成り立っている。また、ガラクトマンナンとは、 β -D-マンノースが β -1, 4結合した主鎖と、 α -D-ガラクトースが α -1, 6結合した側鎖からなる構造を有する。マンノースとガラクトースの比率の異なるものがあり、グアーガム、タラガム、ローカストビーンガムなどが知られている。ガラクトマンナンは原料由来の特有の臭気を有するものが多く、そのため臭気のない、精製品の使用が好ましい。グルコマンナンとは、D-
5
10
15
20
25
-グルコースとD-マンノースが β -1, 4結合した構造を有するものであり、グルコースとマンノースの比率は約2:3である。コンニャク粉やアルコール精製したグルコマンナンなどがあり、中でも高重合度の精製グルコマンナンが好ましい。具体的には1%水溶液粘度(25℃)が30Pa・s以上のものが好ましく、40Pa・s以上のものは特に好ましい。
- 前述の通り、水分散性乾燥組成物とアルギン酸類、ガラクトマンナン、グルコマンナンから選ばれる少なくとも1種の高糖類を水に分散した後、静置するとゲル状組成物を形成する。しかしこれは水分散性乾燥組成物を使用する場合にのみ形成されるものではなく、水分散性セルロースや水性懸濁状組成物を使用してもゲル状組成物を形成する。但し、ゲル強度は水分散性乾燥組成物を使用した場合に、もっとも高くなる。配合量は、水分散性乾燥組成物(あるいは水分散性セルロース、あるいは水性懸濁状組成物)が0.15%(固形分)以上であり、アルギン酸類、ガラクトマンナン、グルコマンナンから選ばれる少なくとも1種の高糖類は0.03%以上である。トータルの固形分濃度はおよそ5%が上限であり、調製されるゲル状組成物のゲル強度(破断強度)は最大でおよそ1Nである。高糖類は粉で添加しても、水溶液(膨潤液)にしてから、水に分散した水分散性乾燥組成物(あるいは水分散性セルロース、水性懸濁状組成物)と混合してもよい。高糖類を水溶液(あるいは膨潤液)にしてから使用するとゲル強度が上がりやすい。高温(30℃以上)で混合すると直ちにゲル形成がはじまるので、より低温(例えば約5℃)で、高速攪拌し、短時間で混合すると、よりゲル強度

が高くなる。

これらのゲル状組成物は、加熱処理するとゲル強度（破断強度）がより高くなる。この「加熱処理」とは30℃以上の温度で静置状態を保つ操作を意味する。加熱処理は、水分散性乾燥組成物（あるいは水分散性セルロース、水性懸濁状組成物）と多糖類を混合後、静置してゲル状組成物を形成させるときに行ってもよいし、また、ゲル状組成物形成後に行ってもよい。

加熱処理温度が高いほどより短時間で、より高いゲル強度になる。一度ゲル状組成物を形成した後に加熱処理を施す場合、ゲル状組成物を形成した時よりも高い温度、例えば60～120℃、あるいはそれ以上の温度で、数秒から数日の時間加熱することにより強度が著しく増加する。しかも、それを低温に戻してもその強度を維持する。いわゆる熱不可逆性である。このゲル状組成物は再度加熱しても溶解したり離水したりすることがなく、きわめて耐熱安定性が高い。ゆえに、ゲル状組成物を温めて食に供することができる。具体的には50℃以上で、0.01～1Nのゲル強度を維持することができる。添加量を低くすると、既存のゲルと同様に非常に柔らかいゲルとなるが、やはり耐熱安定性に優れ、離水したりすることがない。そのため、一般的なデザート等に使用される場合はもちろん、近年注目されている嚥下障害者用介護食のようなレトルト食品にも最適である。すなわち、食の多様化の観点から温かい食事を提供できること、やわらかいゲルであっても離水が少ないこと、レトルト殺菌した場合でもゲル構造が維持されるので、きざみ食などの固形物が配合されていても沈降することがなく殺菌前の均一な状態を保てることなどがその理由である。ゲル状組成物は温水中に投入しても溶解したり崩壊しないので、例えばサイコロ状に切り出して、みそ汁やスープの具として使用することもできる。

ゲル形成性組成物及びゲル状組成物において用いる水分散性乾燥組成物の配合成分としては、水分散性セルロースとカルボキシメチルセルロース・ナトリウムからなるものが最適である。多糖類としてガラクトマンナンを使用する場合は低温でもゲル強度が上がりやすい。しかし、過剰に加熱するとガラクトマンナンが分解し、ゲル強度が下がってしまうので注意が必要である。グルコマンナンは熱安定性が高いので、ゲル状組成物形成後の加熱でもゲル強度の低下はあまり見ら

れない。また、高粘度タイプのグルコマンナンは水に膨潤するのに時間がかかるので、あらかじめ膨潤液としてから使用することが好ましい。水分散性乾燥組成物（あるいは水分散性セルロース、あるいは水性懸濁状組成物）と多糖類の配合比率は、それぞれ最適比率があるが、多糖類比率として5～40質量%程度である。例えば、ローカストビーンガムの場合は50質量%程度、タラガムの場合は10質量%程度、グルコマンナンの場合は30質量%程度である。

本明細書中でいう「スポンジ状の構造を有するゲル状組成物（以下、スポンジ状ゲルと略）」とは、海綿状組織を有するゲルであることを意味する。その孔は、短径（ d ）及び長径（ l ）が1～1000 μm 程度であり、 d/l が1～10程度の、三角、四角、台形、菱形、五角形、六角形などの多角形状の形を有している。なお、孔の形状は、ゲルを鋭利なナイフで薄片状に切り出し、充分水を加えた状態で、光学顕微鏡で透過光あるいは偏光を用いることで観察することができる。また、凍結乾燥後にSEMで観察することも可能である。孔を形成する隔壁部は、水分散性セルロースとグルコマンナンがゲルを形成しており、その水分は5～50%程度である。そして孔に保持される水分は90～95%程度である。

本発明のスポンジ状ゲルは、水分散性乾燥組成物（あるいは水分散性セルロース、あるいは水性懸濁状組成物）と、グルコマンナンと水から構成される。その組成（固形分）は、水分散性乾燥組成物（あるいは水分散性セルロース、あるいは水性懸濁状組成物）：グルコマンナン＝85：15～35：65程度（固形分）である。好ましくは80：20～37：63、特に好ましくは75：25～40：60である。このような比率であるとより高い破断強度を示すようになる。ゲルの全固形分濃度は0.1～5%程度である。特に好ましい濃度は0.5～1.5%である。濃度が少ないとゲル強度（破断強度）が低下する。高濃度になると、系の粘度が上がり、攪拌・混合が困難となる。

本発明のスポンジ状ゲルは、可食性であり、食品に用いることができ、かつ、健康人が咀嚼してかみ切ることができる硬さのものであり、ゲル強度（切断強度）は、0.1～5N程度である。また、本発明のスポンジ状ゲルは、食器洗い等に使用されるスポンジのように、スプーンなどで押すと水を放出して体積が収縮するが、これに充分な水を与えると、水を吸収して膨らみ、元の形状に復帰す

る。これは繰り返し行うことができ、すなわち可逆的に水を吸収・放出することができる。但し、これは前述の通り、咀嚼するとかみ切れる程度の硬さであり、海綿状組織に由来するザクザク、あるいはシャリシャリとした食感を有する。食する時に、ゲル全体からしみ出す水分のジューシー感と、かみ切る時のザクザクとした食感は、既存のゲル（例えば、寒天、カラギーナン／ローカストビーンガム・ゲル、ナタデココ、コンニャクなど）とは異なる新規なものである。

- 5 本発明のスポンジ状ゲルを調製するには、まず、水分散性乾燥組成物（あるいは水分散性セルロース、あるいは水性懸濁状組成物）を、微細な繊維状のセルロースが水中で均一に分散した状態にする必要があり、高速回転型のホモジナイザー、
- 10 一、ピストン型の高圧ホモジナイザー等の強力な装置で分散することが望ましい。この時温度は60℃以上であるとより好ましい。高粘度タイプのグルコマンナンを水に溶解（膨潤）させるには、公知の方法を使用すればよい。例えば、室温の水にグルコマンナンを添加し、攪拌し、7時間以上放置すればよい。水分散混合液は、まず水分散性乾燥組成物（あるいは水分散性セルロース、あるいは水性懸濁状組成物）を水に分散した後、グルコマンナン粉末を添加してよくかき混ぜてもよいし、あるいはグルコマンナン水溶液を添加して攪拌・混合してもよい。高速回転型ホモジナイザーの例としては、特殊機化工業（株）製TKホモミクサや日本精機（株）製エクセルオートホモジナイザーなどをあげることができる。
- 15

- 次に、この水分散混合液を凍結するが、これは、攪拌・混合後静置し、一度ゲル状組成物を形成してから凍結してもよいし、混合液作成後、直ちに凍結してもよい。加熱処理するなどしてゲル強度（破断強度）の高いゲル状組成物を形成させた後に凍結した方が、スポンジ状ゲルのゲル強度（切断強度）は高くなりやすい。
- 20

- 凍結は、水分散混合液を容器に入れて、凝固点以下に冷却すればよい。ブライ
- 25 ン等の冷媒に浸漬する方法、冷凍庫のような低温雰囲気（低湿雰囲気）に静置する方法、加圧下で凝固点以下に冷却した後、常圧まで減圧して凍結させる方法などで適宜選択して使用する。凍結温度（凍結速度）は、海綿状組織の形成に大きな影響を及ぼす。例えば、-20℃以上の比較的高い温度でゆっくりと凍結した場合、孔が大きくなり、そして隔壁部が厚くなり、ザクザク感の強い食感になる傾向がある。また、

例えば-45℃以下の比較的低い温度で急速に凍結した場合、孔が小さくなり、やわらかく滑らかな食感になる傾向がある。これは海綿状構造の孔が氷結晶の成長に依存するためと思われる。解凍は、0℃を超える温度に静置すればよい。例えば室温でも、それより高い温度でもよい。

- 5 本発明のスポンジ状ゲルには、風味、外観等の改善を目的として、ゲルの形成を損なわない範囲で他の食品素材（デンプン類、油脂類、蛋白質類、塩類等）や調味料、甘味料、香料、色素、香辛料、酸味料、乳化剤、増粘安定剤、食物繊維、栄養強化剤（ビタミン、カルシウム等）、フレーバー素材などを配合してもよい。

- 10 本発明のスポンジ状ゲルは、フルーツポンチやあんみつやゼリーの具材等のデザートに好適である。この場合例えば、水分散性乾燥組成物（あるいは水分散性セルロース、あるいは水性懸濁状組成物）とグルコマンナンと水からなるスポンジ状ゲルを形成した後、それをシロップ漬けにしてデザートに配合すればよい。

- また、飲料、スープ、フィリング、などのアクセント付けに適している。本発明品の水を可逆的に吸収・放出する性質は医薬品や化粧品、工業製品にも使用が
15 可能である。

次に、例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、測定は以下の通り行った。

<セルロース性物質の平均重合度>

- 20 ASTM Designation: D 1795-90
「Standard Test Method for Intrinsic Viscosity of Cellulose」に準じて行う。

<セルロース性物質の α -セルロース含有量>

- 25 JIS P8101-1976（「溶解パルプ試験方法」5.5 α セルロース）に準じて行う。

<セルロース繊維（粒子）の形状（長径、短径、長径／短径比）>

セルロース繊維（粒子）のサイズの範囲が広いので、一種類の顕微鏡で全てを観察することは不可能である。そこで、繊維（粒子）の大きさに応じて光学顕微鏡、走査型顕微鏡（中分解能SEM、高分解能SEM）を適宜選択し、観察及び

測定する。

光学顕微鏡を使用する場合は、適当な濃度に調整したセルロース繊維（粒子）の水分散液をスライドガラスにのせ、さらにカバーガラスをのせて観察する。

また、中分解能SEM（JSM-5510LV、日本電子株式会社製）を使用
5 する場合は、サンプル水分散液を試料台にのせ、風乾した後、Pt-Pdを約3 nm蒸着して観察する。

高分解能SEM（S-5000、株式会社日立サイエンスシステムズ製）を使用する場合は、サンプル水分散液を試料台にのせ、風乾した後、Pt-Pdを約1.5 nm蒸着して観察する。

10 セルロース繊維（粒子）の長径、短径、長径／短径比は撮影した写真から15本（個）以上を選択し、測定した。下記の例において、繊維はほぼまっすぐから、髪の毛のようにカーブしているものがあつたが、糸くずのように丸まっていることはなかった。短径（太さ）は、繊維1本の中でもバラツキがあつたが、平均的な値を採用した。高分解能SEMは、短径が数nm～200 nm程度の繊維の観
15 察時に使用したのだが、一本の繊維が長すぎて、一つの視野に収まらなかった。そのため、視野を移動しつつ写真撮影を繰り返し、その後写真を合成して解析した。

<損失正接（＝損失弾性率／貯蔵弾性率）>

（1）固形分濃度が0.5質量%の水分散液となるようにサンプルと水を量り取
20 り、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製、AM-T型）で、15000 rpmで15分間分散する。

（2）25℃の雰囲気中に3時間静置する。

（3）動的粘弾性測定装置にサンプル液を入れてから5分間静置後、下記の条件で測定し、周波数10 rad/sにおける損失正接（ $\tan \delta$ ）を求める。

25 装置 : ARES（100FRTN1型）
(Rheometric Scientific, Inc. 製)
ジオメトリー : Double Wall Couette
温度 : 25℃
歪み : 10%（固定）

周波数 : $1 \rightarrow 100 \text{ rad/s}$ (約170秒かけて上昇させる)

<0.25%粘度>

(1) 固形分濃度が0.25質量%の水分散液となるようにサンプルと水を量り取り、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製、AM-T型）で、1500

50rpmで15分間分散する。

(2) 25℃の雰囲気中に3時間静置する。

(3) よく攪拌した後、回転粘度計（株式会社トキメック製、B形粘度計、BL形）をセットし、攪拌終了30秒後にローターの回転を開始し、それから30秒後の指示値より粘度を算出する。なお、ローター回転数は60rpmとし、ロー

10ターは粘度によって適宜変更する。

<沈降体積>

(1) 0.5質量%の水分散液となるようにサンプルと水を量り取り、蓋付きのガラス容器に入れ、手で20回程度振盪・攪拌する。

(2) サンプル液100mLを内径25mmのガラス管に注ぎ込み、数回上下反

15転して内容物を攪拌した後、室温で4時間静置する。

(3) 白濁した（あるいは半透明の）懸濁層の体積を目視で観察し、それを沈降体積（%）とする。

<水分散性セルロースの「水中で安定に懸濁する成分」の含有量>

(1) セルロース濃度が0.1質量%の水分散液となるようにサンプルと水を量

20り取り、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製、AM-T型）で、1500rpmで15分間分散する。

(2) サンプル液20gを遠沈管に入れ、遠心分離機にて1000Gで5分間遠心分離する。

(3) 上層の液体部分を取り除き、沈降成分の重量（a）を測定する。

25 (4) 次いで、沈降成分を絶乾し、固形分の重量（b）を測定する。

(5) 下記の式を用いて「水中で安定に懸濁する成分」の含有量（c）を算出する。

$$c = 5000 \times (k_1 + k_2) \quad [\text{質量\%}]$$

但し、系に水溶性高分子（及び／もしくは親水性物質）を含まない場合、 k_1 及

び k_2 は下記の式を用いて算出して使用する。

$$k_1 = 0.02 - b$$

$$k_2 = \{k_1 \times (a - b)\} / (19.98 - a + b)$$

また、系に水溶性高分子（及び／もしくは親水性物質）を含む場合、 k_1 及び k_2

5 k_2 は下記の式を用いて算出して使用する。

$$k_1 = 0.02 - b + s_2$$

$$k_2 = k_1 \times w_2 / w_1$$

$$\text{セルロース／水溶性高分子（親水性物質）} = f / d \quad [\text{配合比率}]$$

$$w_1 = 19.98 - a + b + 0.02 \times d / f$$

$$10 \quad w_2 = a - b$$

$$s_2 = 0.02 \times d \times w_2 / \{f \times (w_1 + w_2)\}$$

「水中で安定に懸濁する成分」の含有量が非常に多い場合は、沈降成分の重量が小さな値となるので、上記の方法では測定精度が低くなってしまう。その場合は（３）以降の手順を以下のようにして行う。

15 （３'）上層の液体部分を取得し、重量（ a' ）を測定する。

（４'）次いで、上層成分を絶乾し、固形分の重量（ b' ）を測定する。

（５'）下記の式を用いて「水中で安定に懸濁する成分」の含有量（ c ）を算出する。

$$c = 5000 \times (k_1 + k_2) \quad [\text{質量\%}]$$

20 但し、系に水溶性高分子（及び／もしくは親水性物質）を含まない場合、 k_1 及び k_2 は下記の式を用いて算出して使用する。

$$k_1 = b'$$

$$k_2 = k_1 \times (19.98 - a' + b') / (a' - b')$$

また、系に水溶性高分子（及び／もしくは親水性物質）を含む場合、 k_1 及び k_2

25 k_2 は下記の式を用いて算出して使用する。

$$k_1 = b' - s_2 \times w_1 / w_2$$

$$k_2 = k_1 \times w_2 / w_1$$

$$\text{セルロース／水溶性高分子（親水性物質）} = f / d \quad [\text{配合比率}]$$

$$w_1 = a' - b'$$

$$w_2 = 19.98 - a' + b' - 0.02 \times d / f$$

$$s_2 = 0.02 \times d \times w_2 / \{ f \times (w_1 + w_2) \}$$

もし、(3)の操作で上層の液体部分と沈降成分の境界が明瞭ではなく分離が難しい場合は適宜セルロース濃度を下げて操作を行う。

5

《実施例1》

市販木材パルプ（平均重合度＝1710、 α -セルロース含有量＝93質量％）を、6×12mm角の矩形に裁断し、それを充分量の水に浸漬した。その後直ちに水から引き上げザルで軽く水を切った。その時、水分は74質量%だった。これをカッターミル（URSCHEL LABORATORIES, Inc. 製「コミトロール」、モデル1700、マイクロカットヘッド/ブレード間隙：2.029mm、インペラー回転数：9000rpm）に1回通したところ、繊維長が0.25～3.25mm（0.5mm以上の成分は約98%）になった。

2質量%になるようにカッターミル処理品と水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。この水分散液を砥石回転型粉砕機（増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー：MKE6-46、グラインダー回転数：1800rpm）で処理した。処理回数は4回で、グラインダークリアランスを200→60→40→40 μ mと変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は93体積%だった。

次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー（MFIC Corp. 製「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力：110MPa）で8パスした。これを35000Gで30分間遠心分離し、上澄みを捨てて得た沈降物を濾紙に挟んで脱水し、水を82質量%含む水分散性セルロースAを得た。0.25%粘度は70mPa・sだった。結晶化度は82%だった。光学顕微鏡及び中分解能SEMで観察したところ、長径が10～400 μ m、短径が1～10 μ m、長径/短径比が10～300の微細な繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.21だった。保水度（JAPAN TAPPI紙パルプ試験方法No. 26）を測定しようとしたが、全てがカップろ過器を通過してしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸

濁する成分」の含有量は95質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が0.9~20 μ m、短径が5~100nm、長径/短径比が30~300のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

《実施例2》

- 5 市販麦わらパルプ（平均重合度=930、 α -セルロース含有量=68質量%）を、6×12mm角の矩形に裁断し、4質量%となるように水を加え、家庭用ミキサーで5分間攪拌した。これを高速回転型ホモジナイザー（ヤマト科学、ULTRA-DISPERSER、LK-U型）で1時間分散したところ、繊維長が4mm以下になった。
- 10 この水分散液を砥石回転型粉砕機（「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー：MKE6-46、グラインダー回転数：1800rpm）で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを60→40 μ mと変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は95体積%だった。
- 次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー
- 15 （「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力：110MPa）で20パスし、水性懸濁状組成物Bを得た。結晶化度は72%だった。0.25%粘度は84mPa・sだった。光学顕微鏡及び中分解能SEMで観察したところ、長径が10~900 μ m、短径が1~30 μ m、長径/短径比が6~100の微細な繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.19だった。保水度を測定しようとしたが、全てがカップろ過器を通過してしまい、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は99質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が0.7~15 μ m、短径が4~20nm、長径/短径比が30~350のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

25 《実施例3》

実施例2の砥石回転型粉砕機処理品を水で希釈して2質量%にし、高圧ホモジナイザー（株式会社スギノマシン製「アルティマイザーシステム」HJP25030型、処理圧力：175MPa）で8パスし、水性懸濁状組成物Cを得た。結晶化度は74%だった。0.25%粘度は69mPa・sだった。光学顕微鏡で

観察したところ、長径が $10 \sim 700 \mu\text{m}$ 、短径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、長径／短径比が $10 \sim 150$ の微細な繊維状のセルローズが観察された。損失正接は 0.43 だった。保水度を測定しようとしたが、全てがカップろ過器を通過してしまい、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は 89 5 質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、短径が $6 \sim 300 \text{nm}$ 、長径／短径比が $30 \sim 350$ のきわめて微細な繊維状のセルローズが観察された。

《実施例4》

市販稲わらパルプ（平均重合度 $=810$ 、 α -セルローズ含有量 $=82$ 質量%、水分 55 質量%）を、手で引き裂きながら水に投入し、繊維の絡みがなくなるまで攪拌し、固形分濃度 3 質量%の水分散液を調製した。繊維長は 2.5mm 以下だった。

この水分散液を砥石回転型粉砕機（「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー回転数： 1800rpm ）で処理した。処理回数は2回で、1パス 15 目はグラインダーとしてMKE6-46、クリアランス $100 \mu\text{m}$ とし、2パス目はMKGAW6-80、 $50 \mu\text{m}$ で処理した。得られた水分散液の沈降体積は 83 体積%だった。

次いで得られた水分散液を水で希釈して 0.5 質量%にし、高圧ホモジナイザー（「マイクロフルイダイザー」M-140K型、処理圧力： 175MPa ）で 20 6パスし、水性懸濁状組成物Dを得た。結晶化度は 65% だった。 0.25% 粘度は $43 \text{mPa} \cdot \text{s}$ だった。光学顕微鏡で観察したところ、長径が $30 \sim 800 \mu\text{m}$ 、短径が $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、長径／短径比が $8 \sim 120$ の微細な繊維状セルローズが観察された。損失正接は 0.91 だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を 25 求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は 37 質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、短径が $10 \sim 300 \text{nm}$ 、長径／短径比が $25 \sim 350$ のきわめて微細な繊維状のセルローズが観察された。

《実施例5》

市販木材パルプ（平均重合度＝1820、 α -セルロース含有量＝77質量％）を、 6×16 mm角の矩形に裁断し、固形分濃度が80質量％になるように水を加えた。これを、水とパルプチップができるだけ分離しないよう注意して、カッターミル（「コミトロール」、モデル1700、カッティングヘッド／水平
5 刃間隙：2.03 mm、インペラー回転数：3600 rpm）に1回通したところ、繊維長が0.75～3.75 mmになった。

セルロース濃度が2質量％、そしてカルボキシメチルセルロース・ナトリウムの濃度が0.0706質量％になるようにカッターミル処理品とカルボキシメチルセルロース・ナトリウムと水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。

- 10 この水分散液を砥石回転型粉碎機（増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー：MKE6-46、グラインダー回転数：1800 rpm）で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを110→80 μ mと変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は89体積％だった。

- 次いで得られた水分散液を水で希釈して0.5質量％にし、高圧ホモジナイザ
15 ー（「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力：110 MPa）で8パスし、水性懸濁状組成物Eを得た。結晶化度は79％以上だった。0.25％粘度は128 mPa・sだった。光学顕微鏡及び中分解能SEMで観察したところ、長径が30～900 μ m、短径が1～50 μ m、長径／短径比が6～200の微細な繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.45だった。保水
20 度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は75質量％だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1～20 μ m、短径が8～150 nm、長径／短径比が30～350のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

25 《実施例6》

実施例5の砥石回転型粉碎機処理品をそのまま高圧ホモジナイザー（「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力：95 MPa）で4パスし、水性懸濁状組成物Fを得た。結晶化度は79％以上だった。0.25％粘度は68 mPa・sだった。光学顕微鏡で観察したところ、長径が10～400 μ m、短

径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、長径／短径比が $10 \sim 300$ の微細な繊維状セルロースが観察された。損失正接は 0.64 だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は 43 質量%だった。

- 5 それを高分解能SEMで観察したところ、長径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、短径が $10 \sim 150 \text{nm}$ 、長径／短径比が $30 \sim 300$ のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

《実施例7》

- セルロース濃度が 3 質量%、そしてカルボキシメチルセルロース・ナトリウム
10 の濃度が 0.106 質量%になるように、実施例5のカッターミル処理品とカルボキシメチルセルロース・ナトリウムと水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。この水分散液を砥石回転型粉砕機（「セレンディピター」MKCA
6-3型、グラインダー：MKE6-46、グラインダー回転数： 1800
rpm）で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを $150 \rightarrow$
15 $120 \mu\text{m}$ と変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は 91 体積%だった。
次いで得られた水分散液を水で希釈して 3 質量%にし、高圧ホモジナイザー
（「マイクロフルイダイザー」M-140K型、処理圧力： 200MPa ）で5
パスし、水性懸濁状組成物Gを得た。結晶化度は 76% 以上だった。 0.25%
粘度は $67 \text{mPa} \cdot \text{s}$ だった。光学顕微鏡で観察したところ、長径が $20 \sim 70$
20 μm 、短径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、長径／短径比が $5 \sim 150$ の微細な繊維状のセル
ロースが観察された。損失正接は 0.31 だった。保水度を測定しようとしたが、
一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値
を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は 59 質
量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、短
25 径が $10 \sim 80 \text{nm}$ 、長径／短径比が $30 \sim 300$ のきわめて微細な繊維状のセ
ルロースが観察された。

《実施例8》

セルロース：カルボキシメチルセルロース・ナトリウム＝ $85 : 15$ （重量部）となるように、水性懸濁状組成物C（実施例3）にカルボキシメチルセルロ

ース・ナトリウムを添加し、攪拌型ホモジナイザーで、15分間攪拌・混合した。

次いでこの水性懸濁状組成物をドラムドライヤーにて乾燥し、スクレーパーで掻き取った。これをカッターミル（不二パウダル株式会社製「フラッシュミル」）で、目開き1mmの篩をほぼ全通する程度に粉碎し、水分散性乾燥組成物

5 Hを得た。

水分散性乾燥組成物Hの結晶化度は71%以上、0.25%粘度は61mPa・s、損失正接は0.51であり、「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は75質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1~20μm、短径が10~300nm、長径/短径比が30~350のきわめて微細な繊維状

10 のセルロースが観察された。

《実施例9》

セルロース：カルボキシメチルセルロース・ナトリウム=80：20（重量部）となるように、水性懸濁状組成物F（実施例6）にカルボキシメチルセルロース・ナトリウムを添加し、攪拌型ホモジナイザーで、15分間攪拌・混合した。

15 次いでこの水性懸濁状組成物をドラムドライヤーにて乾燥し、スクレーパーで掻き取った。これをカッターミル（「フラッシュミル」）で、目開き1mmの篩をほぼ全通する程度に粉碎し、水分散性乾燥組成物Iを得た。

水分散性乾燥組成物Iの結晶化度は77%以上、0.25%粘度は66mPa・s、損失正接は0.65であり、「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は40質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1~20μm、短径が10~150nm、長径/短径比が30~300のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

《実施例10》

市販バガスパルプ（平均重合度=1320、α-セルロース含有量=77%）を、6×16mm角の矩形に裁断した。次いでセルロース濃度が3質量%、カルボキシメチルセルロース・ナトリウムの濃度が0.176質量%となるように、それぞれと水を量り取り、家庭用ミキサーで5分間攪拌した。

この水分散液を砥石回転型粉碎機（「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー：MKE6-46、グラインダー回転数：1800rpm）で3回

処理した。得られた水分散液の沈降体積は100体積%だった。

次いで得られた水分散液を水で希釈して2質量%にし、高圧ホモジナイザー（「マイクロフルイダイザー」M-140K型、処理圧力110MPa）で4パスし、水性懸濁状組成物を得た。結晶化度は73%以上だった。0.25%粘度は120mPa・sだった。光学顕微鏡及び中分解能SEMで観察したところ、長径が10~500μm、短径が1~25μm、長径/短径比が5~190の微細な繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.32だった。「水中で安定に懸濁する成分」は99質量%だった。

セルロース：カルボキシメチルセルロース・ナトリウム=85：15（重量部）となるように、水性懸濁状組成物にカルボキシメチルセルロース・ナトリウムを添加し、攪拌型ホモジナイザーで、15分間攪拌・混合した。これをドラムドライヤーにて乾燥し、スクレーパーで掻き取り、得られたものをカッターミル（不二パウダル株式会社製「フラッシュミル」）で、目開き2mmの篩をほぼ全通する程度に粉碎し、水分散性乾燥組成物Jを得た。水分散性乾燥組成物Jの結晶化度は73%、0.25%粘度は143mPa・s、損失正接は0.38、「水中で安定に懸濁する成分」は98質量%だった。「水中で安定に懸濁する成分」を高分解能SEMで観察したところ、長径が1~17μm、短径が10~350nm、長径/短径比が20~250のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

20 《実施例11》

水分散性乾燥組成物H（85重量部）とアルギン酸ナトリウム（20℃における1%水溶液粘度が500~600mPa・s）（15重量部）を混合し、ゲル形成性組成物Kを得た。

次に、1質量%（固形分濃度）となるようにこの組成物Kと水を量り取り、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製、AM-T型）で分散（15000rpm、10分間、25℃）した後、内径45mmの円筒状ガラス製容器に約45mmの高さまで充填し、5℃で24時間静置し、ゲル状組成物を得た。ゲル強度（5℃）は0.04Nだった。

なお、ゲル強度（破断強度）は、ゲル状組成物を容器から取り出すことなく、そ

のままレオメーター（不動工業株式会社製「RHEO METER」NRM-2002 J型、押し込み治具：10 mm ϕ 球状治具、押し込み速度：2 cm/min）で測定した。

《実施例 12》

- 5 水分散性乾燥組成物H（85重量部）とグアーガム（25℃における1%水溶液粘度が900～1100 mPa \cdot s）（15重量部）を混合し、ゲル形成性組成物Lを得た。

次に、1質量%（固形分濃度）となるようにこの組成物Lと水を量り取り、エースホモジナイザーで分散（15000 rpm、10分間、80℃）した後、内
10 径45 mmの円筒状ガラス製容器に約45 mmの高さまで充填し、5℃で24時間静置し、ゲル状組成物を得た。ゲル強度（5℃）は0.16 Nだった。なお、ゲル強度は実施例11と同様に測定した。

《実施例 13》

- 水分散性乾燥組成物H（60重量部）とグルコマンナン（25℃、7時間静置
15 後の1%水溶液粘度が100 Pa \cdot s以上）（40重量部）を混合し、ゲル形成性組成物Mを得た。

次に、1質量%（固形分濃度）となるようにこの組成物Mと水を量り取り、エースホモジナイザーで分散（15000 rpm、10分間、80℃）した後、内
20 径45 mmの円筒状ガラス製容器に約45 mmの高さまで充填し、5℃で24時間静置し、ゲル状組成物を得た。ゲル強度（5℃）は0.32 Nだった。

これを60℃で24時間静置したところ、ゲル強度（60℃）は1.6 Nになった。離水や型くずれは観察されなかった。

- また、分散後直ちにオートクレーブにて加熱処理（120℃、15分間）したところ、ゲル強度（25℃）が0.36 Nのゲル状組成物ができた。なお、ゲル
25 強度は全て、実施例11と同様に測定した。

《実施例 14》

水分散性乾燥組成物I（60重量部）とグルコマンナン（25℃における1%水溶液粘度が900～1100 mPa \cdot s）（40重量部）を混合し、ゲル形成性組成物Nを得た。

次に、1質量%（固形分濃度）となるようにこの組成物Nと水を量り取り、エースホモジナイザーで分散（15000rpm、10分間、80℃）した後、内径45mmの円筒状ガラス製容器に約45mmの高さまで充填し、5℃で24時間静置し、ゲル状組成物を得た。ゲル強度（5℃）は0.11Nだった。これを
5 80℃雰囲気中に3時間静置し、加熱処理を施したところゲル強度（80℃）は、0.33Nに上がった。離水や型くずれなどは観察されなかった。このゲルは5℃に冷やしてもほぼ同じゲル強度（0.31N）を維持していた。なお、ゲル強度は全て、実施例11と同様に測定した。

《実施例15》

- 10 水分散性乾燥組成物Iが0.9質量%、精製グアーガム（25℃、1%水溶液粘度が5~6Pa・s）が0.1質量%となるように水とそれらを量り取り、エースホモジナイザーで分散（15000rpm、10分間、80℃）した後、5℃で24時間静置し、ゲル状組成物を得た。ゲル強度（5℃）は、0.09Nだった。これを加熱処理（80℃にて3時間静置）したところ、ゲル強度（80℃）は0.12Nにあがった。離水や型くずれなどは観察されなかった。このゲル状組成物は5℃に冷やしてもほぼ同じゲル強度（0.11N）を維持していた。
15
- なお、ゲル強度は全て、実施例11と同様に測定した。

《実施例16》

- 水分散性乾燥組成物Jが0.7質量%、グルコマンナン（25℃、7時間静置後の1%水溶液粘度が100Pa・s以上）が0.3質量%となるように水とそれらを量り取り、エースホモジナイザーで分散（15000rpm、10分間、80℃）した後、加熱処理（80℃にて3時間静置）し、ゲル状組成物を得た。ゲル強度（25℃）は0.10Nだった。

- これを60℃に加温したところ、ゲル強度（60℃）は0.17Nになった。
25 離水や型くずれは観察されなかった。

また、水分散性乾燥組成物Jを80℃の温水に投入し、分散（エースホモジナイザー、15000rpm、5分間）して得た1質量%の水分散液と、グルコマンナンを25℃の水に投入して7時間膨潤させた1質量%の膨潤液を用意し、それぞれを5℃に冷却してから7:3（＝水分散性乾燥組成物J：グルコマンナ

ン)の割合で分散(エースホモジナイザー、15000rpm、5分間)し、さらに加熱処理(80℃にて3時間静置)してゲル状組成物を得た。ゲル強度は0.21N(25℃)だった。

なお、ゲル強度は全て、実施例11と同様に測定した。

5. 《実施例17》

- 水分散性乾燥組成物Jを80℃の温水に投入し、エクセルオートホモジナイザー(日本精機株式会社製、ED-7型)で分散(15000rpm、10分間)し、さらにタラガムを加えて分散(15000rpm、10分間)し、Jを0.9質量%、タラガムを0.1質量%含む混合液を作った。これを5℃で72時間
- 10 静置し、ゲル状組成物を得た。ゲル強度(25℃)は0.15Nだった。これを60℃に加温したところ、ゲル強度は0.17Nになった。離水や型くずれは観察されなかった。なお、ゲル強度は、実施例11と同様に測定した。

《比較例1》

- 市販木材パルプ(平均重合度=1050、 α -セルロース含有量=97質量%)を、6×16mm角の矩形に裁断し、充分量の水に浸漬した。全てが水に濡れたことを確認した後、ザルで軽く水を切った。この時、固形分濃度は76質量%だった。これを、カッターミル(「コミトロール」、モデル1700、カッティングヘッド/水平刃間隙:2.03mm、インペラー回転数:3600rpm)に1回通したところ、繊維長が0.75~3.25mmになった。

- 20 2質量%濃度となるようにカッターミル処理品と水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。この水分散液を砥石回転型粉砕機(増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー/MKE6-46、グラインダー回転数:1800rpm)で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを110→80 μ mと変えて処理した。得られた水分散液の沈降
- 25 体積は90体積%だった。

次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー(「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力:110MPa)で8パスし、セルロース水分散液aを得た。0.25%粘度は36mPa·sだった。光学顕微鏡及び中分解能SEMで観察したところ、長径が40~1000 μ m、

短径が $1 \sim 65 \mu\text{m}$ 、長径／短径比が $4 \sim 100$ の繊維状のセルロースが観察された。0.5質量%水分散液とした時の損失正接は1.1だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」

5 の含有量は18質量%だった。

《比較例2》

市販木材パルプ（平均重合度＝1210、 α -セルロース含有量＝94質量%）を、 $6 \times 16 \text{ mm}$ 角の矩形に裁断し、充分量の水に浸漬した。全てが水に濡れたことを確認した後、ザルで軽く水を切った。この時、固形分濃度は78質量%だった。これを、カッターミル（「コミトロール」、モデル1700、カッティングヘッド／水平刃間隙：2.03 mm、インペラー回転数：3600 rpm）に1回通したところ、繊維長が $0.25 \sim 3.25 \text{ mm}$ になった。

2質量%濃度となるようにカッターミル処理品と水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。この水分散液を砥石回転型粉砕機（「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー：MKE6-46、グラインダー回転数：1800 rpm）で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを $110 \rightarrow 80 \mu\text{m}$ と変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は88体積%だった。

次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー（「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力：110 MPa）で8パスし、セルロース水分散液bを得た。0.25%粘度は $56 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ だった。光学顕微鏡で観察したところ、長径が $50 \sim 1050 \mu\text{m}$ 、短径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、長径／短径比が $4 \sim 150$ の繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.92だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分

25 部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は25質量%だった。

《比較例3》

市販セルロース粉末（平均重合度＝390、 α -セルロース含有量＝72質量%）を3質量%になるように水に分散した。繊維長は $0.005 \sim 2 \text{ mm}$ だった。

この水分散液を砥石回転型粉砕機（「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー：MKGAW6-80、グラインダー回転数：1800rpm）で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを80→50 μ mと変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は78体積%だった。

- 5 次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー（「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力：110MPa）で8パスし、セルロース水分散液cを得た。0.25%粘度は69mPa \cdot sだった。光学顕微鏡で観察したところ、繊維状粒子の長径は5～60 μ m、短径は1～30 μ m、長径/短径比は3～25だった。損失正接は1.8だった。保水度を測定しようとしたが、全てがカップろ過器を通過してしまい、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は69質量%だった。しかしそれを高分解能SEMで観察したところ、粒子の形状は、長径が0.2～1 μ m、短径が20～70nm、長径/短径比が6～30であり、きわめて短繊維化していた。
- 10

15 《実施例18～27》

- 本発明品として、水分散性セルロースA、水性懸濁状組成物B～G、水分散性乾燥組成物H～Jを用いて、ココア飲料を作成した。まず、本発明品0.05%（固形分）、ココア粉末0.5%、全脂粉乳0.8%、グラニュー糖5.0%、乳化剤（中純度ステアリン酸モノグリセリド）0.2%、食塩0.05%、の濃度になるように各成分と温水（80 $^{\circ}$ C）を量り取り、10分間攪拌（プロペラ攪拌、600rpm、80 $^{\circ}$ C）した。但し、水分散性乾燥組成物H及びIのみは予備分散、すなわち、0.5%水分散液をエースホモジナイザーで15000rpm、15分間分散（80 $^{\circ}$ C）してから使用した。
- 20

- 次いでピストン型ホモジナイザーにて2回均質化処理（15、20MPa）し、
- 25 ガラス製耐圧ビンに充填し、121 $^{\circ}$ Cで30分間殺菌処理した。流水にて室温まで冷却後、手で10回程度振盪攪拌した後、60 $^{\circ}$ C雰囲気にて1週間静置した。

ココア飲料においては、（1）経時的にココア粒子が沈降し、容器底部に固着すること、（2）容器を振盪しても沈降したココアがなかなか再分散しないこと、（3）乳成分やココアの油成分が分離して飲料の上部に集まること（オイルオ

フ)、(4)安定剤を添加すると粘度が上がり、のどごし(食感)が悪化すること、などが問題となるが、これらについて評価した結果を表-1に示す。

表-1 ココア飲料の評価結果

実施例	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
本発明品	水分散性 セルローズ	水性懸濁状組成物							水分散性 乾燥組成物		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
粘度 [mPa・s] * 1	5.9	6.1	4.4	2.4	7.2	4.6	3.5	4.6	5.1	5.5	
ココア粉末層体積 [%] * 2	100	100	32	23	85	45	52	20	29	35	
容器底部へのココアの固着	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
ココア粉末層の再分散性 [回] * 3	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	
オイルオフの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	

- * 1 粘度は試作直後に測定 (B形粘度計、BLアダプター使用、ローター回転速度 12 r p m、25°C)
- * 2 飲料中のココア粉末層の体積%を表す。100%の場合、ココア粉末は飲料中に均一に懸濁していることを示す。
- 1%の場合、ほとんどのココア粉末が沈降し、容器底部に固着していることを示す。
- * 3 容器を倒立し、戻す操作を1回とし、何回でココア粉末層が再分散し、系が均一になるかを数えることにより評価した (—: 該当せず)。回数が少ない方が再分散性がよく、好ましい。

結果から明らかなように、本発明品は0.05%というきわめて少量の配合で、ココアを完全に懸濁するか、あるいは、ある程度沈降しても、容易に再分散できるようにするという効果があった。あわせて、オイルオフの防止効果もあり、かつ、比較的低粘度を維持していた。

5 《比較例4及び5》

本発明品のかわりに、市販の微細セルロース（旭化成株式会社製「セオラスクリーム」FP-03）を用い、実施例14に準じてココア飲料を調製し、評価した。但し、微細セルロースの配合量（固形分）はそれぞれ0.05質量%及び0.4質量%とした。評価結果を表-2に示す。

- 10 なお、使用した微細セルロースの0.25%粘度は1 mPa・sだった。光学顕微鏡観察による粒子の形状はあまり明瞭ではないが長径が約5~10 μm、短径が約1~2 μm、長径/短径比が約5だった。損失正接は、粘弾性が低すぎて装置の検出限界以下であり、測定できなかった。保水度を測定しようとしたが、
- 15 全てがカップろ過器を通過してしまい、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量を測定する方法で得られる成分は65質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が100~300 nm、短径が20~50 nm、長径/短径比が4~10の棒状粒子が観察された。

《比較例6及び7》

- 本発明品のかわりに、市販の微小繊維状セルロース（ダイセル化学工業株式会社製「セリッシュ」FD-100G）を用い、実施例14に準じてココア飲料を
- 20 調製し、評価した。但し、微小繊維状セルロースの配合量（固形分）は0.05質量%及び0.4質量%とした。評価結果を表-2に示す。

- 25 なお、使用した微小繊維状セルロースの0.25%粘度は41 mPa・sだった。光学顕微鏡観察による粒子の形状は、長径が100~500 μm、短径が2~40 μm、長径/短径比は10~200だった。損失正接は0.64だった。保水度は390%だった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量を測定する方法で得られる成分は14質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1~20 μm、短径が10~100 nm、長径/短径比が10~300の繊維状粒子が観察された。

《比較例 8 ～ 11》

本発明品のかわりに、セルロース水分散液 a ～ c を用いた場合、及び、本発明品を配合しない場合（ブランク）について、実施例 14 に準じてココア飲料を調製し、評価した。セルロース水分散液の配合量は固形分として 0.05 質量%に

5 なるようにした。評価結果を表 2 に示す。

表-2 ココア飲料の評価結果

比較例	4	5	6	7	8	9	10	11
比較品	微細 セルロース	微細 セルロース	微細繊維状 セルロース	セルロース	セルロース水分散液			ブラ ンク
					a	b	c	
比較品の配合量 (固形分) [%]	0.05	0.4	0.05	0.4	0.05	0.05	0.05	0
粘度 [mPa・s] * 1	1.7	2.7	1.9	3.4	1.8	1.6	1.6	1.6
ココア粉末層体積 [%] * 2	1	63	1	56	1	1	1	1
容器底部へのココアの固着	有	無	有	有	有	有	有	有
固着ココア/ココア粉末層の再分散性 [回] * 3	12	1	11	5	12	13	9	15
オイルオフの有無	有	無	無	無	無	無	無	有

- * 1 粘度は試作直後に測定 (B形粘度計、BLアダプター使用、ローター回転速度 12 r p m、25℃)
- * 2 飲料中のココア粉末層の体積%を表す。100%の場合、ココア粉末は飲料中に均一に懸濁していることを示す。1%の場合、ほとんどのココア粉末が沈降し、容器底部に固着していることを示す。
- * 3 容器を倒立し、戻す操作を1回とし、何回で固着したココア及びココア粉末層が再分散し、系が均一になるかを数えることにより評価した。回数が少ない方が再分散性がよく、好ましい。

微細セルロースや微小繊維状セルロースは、本発明品と同様の効果を奏し得るが、配合量を本発明品の場合の約8倍にする必要があった。

《実施例28～30》

本発明品として、水性懸濁状組成物C、F、水分散性乾燥組成物Iを用いて、
5 酸性乳飲料を作成した。まず、ペクチン（SYSTEMS BIO-INDUS
TRIES製「UNIPECTIN」AYD-358）を80℃の温水に溶解し、
2質量%水溶液を調製した。これを5℃で一晩保存した。ついで、本発明品0.
003%（固形分）、市販5倍濃縮酸性乳20%、2%ペクチン水溶液1.5%、
の濃度になるようにそれぞれと水を量りとり、5分間攪拌（プロペラ攪拌、50
10 0rpm、室温）した。但し、水分散性乾燥組成物Iのみは予備分散、すなわち、
0.5%水分散液をエースホモジナイザーで15000rpm、15分間分散
（80℃）してから使用した。

次いでピストン型ホモジナイザーにて均質化处理（15MPa）し、プロペラ
で攪拌しつつ、85℃で10分間加熱・殺菌処理した後、ガラス製容器に充填し、
15 流水にて室温まで冷却後、手で10回程度振盪攪拌し、その後60℃雰囲気にて3
日間静置した。

酸性乳飲料においては、（1）経時的に乳蛋白粒子が沈降し、容器底部に固着
すること、（2）容器を振盪しても沈降した乳蛋白粒子がなかなか再分散しない
こと、（3）安定剤を過剰に添加すると懸濁安定性は増すが粘度が上がり、のみ
20 くちが悪化する（糊状感が感じられる）こと、などが問題となるが、これらにつ
いて評価した結果を表-3に示す。

表-3 酸性乳飲料の評価結果

実施例	28	29	30
本発明品	水性懸濁状組成物		水分散性 乾燥組成 物
	C	F	I
粘度 [mPa・s] * 1	3.1	3.2	3.0
沈降乳蛋白の体積 [%]	2	2	2
沈降乳蛋白の再分散性 [回] * 2	2	2	4

* 1 粘度は試作直後に測定（B形粘度計、BLアダプター使用、ローター回転速度12
r p m、25℃）

- 5 * 2 沈降乳蛋白の再分散性は、容器を倒立し、戻す操作を1回とし、何回で沈降乳蛋白が再分散し、なくなるかを数えることにより評価した。回数が少ないほど、再分散性がよく、好ましい。

- 10 結果から明らかなように、本発明品は乳蛋白粒子の沈降を防止することはできなかったものの、きわめて少量の配合で、沈降した乳蛋白粒子の再分散性を改善する効果のあることがわかった。粘度は最大で3.2 m P a ・ sであったが、飲んだ時に粘性はほとんど感じられず、糊状感は感じられなかった。

《比較例12～18》

- 15 本発明品のかわりに、比較例4で用いた微細セルロース、比較例5で用いた微小繊維状セルロース、セルロース水分散液b～cを所定の濃度で用いた場合、及び、本発明品を配合しない場合（ブランク）について、実施例28に準じて酸性乳飲料を調製し、評価した。評価結果を表-4に示す。

表一4 酸性乳飲料の評価結果

比較例	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
比較品	微細セルロース		微小繊維状セルロース		セルロース水分散液		ブランク
	0.003		0.003		0.003		0
比較品の配合量（固形分） [%]	0.003		0.003		0.003		0
粘度 [mPa・s] * 1	2.2	2.4	2.2	2.5	2.2	2.3	2.2
沈降乳蛋白の体積 [%] * 2	1	2	1	3	1	1	1
沈降乳蛋白の再分散性 [回]	44	3	10	4	11	30	46

- * 1 粘度は試作直後に測定（B形粘度計、BLアダプター使用、ローター回転速度12rpm、25℃）
- * 2 沈降乳蛋白の再分散性は、容器を倒立し、戻す操作を1回とし、何回で沈降乳蛋白が再分散し、なくなるかを数えることにより評価した。回数が少ないほど、再分散性がよく、好ましい。

微細セルロースや微小繊維状セルロースは、本発明品と同様の効果を奏し得るが、そのためには配合量を、本発明品の場合の10倍以上とする必要があった。

《実施例31～33》

水分散性乾燥組成物H、I、Jを温水に加え、エースホモジナイザー（日本精
5 機株式会社製、AM-T型）で分散（15000rpm、15分間、80℃）し、
0.5%分散液を調製した。この分散液1～20部に温水（80℃）と、コーヒ
ー抽出液48部、牛乳（無脂乳固形分8.8%、乳脂肪3.8%）12.5部、
砂糖6部、炭酸水素ナトリウム0.06部、ショ糖パルミチン酸エステル0.0
3部を加えた。温水の量は全体が100部となるように使用した。この液を80
10 ℃で10分間プロペラ攪拌し、次いでピストン型ホモジナイザー（一次圧：15
MPa、二次圧：5MPa）で2回均質化処理を行い、200mL容のガラス製
耐熱ビンに充填した。これを殺菌処理し（121℃、30min）、水道水で冷
却して、ミルクコーヒーを得た。ミルクコーヒーは5、25、60℃の雰囲気
15 にて1ヶ月間静置保存し、外観の均一性（オイルオフ、凝集、沈降）を目視観察し
た。結果を表-5に示す。なお、粘度は製造1日後（5℃保存）に、B形粘度計
（BLアダプター使用、ローター回転数60rpm）で測定した。

表-5 ミルクコーヒーの保存試験結果 (1ヶ月保存)

水分散性乾燥組成物配合量		実施例 3 1			実施例 3 2			実施例 3 3		
		I 配合			J 配合			H 配合		
0.005 %	保存温度[℃]	5	25	60	5	25	60	5	25	60
	外観/オイルオフ	—	±	±	—	—	±	—	±	±
	外観/凝集	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	外観/沈降	±	±	±	—	±	±	±	±	±
	粘度[mPa・s]	1.9			1.9			1.9		
0.02 %	保存温度[℃]	5	25	60	5	25	60	5	25	60
	外観/オイルオフ	—	—	±	—	—	—	—	—	—
	外観/凝集	—	—	±	—	—	—	—	—	±
	外観/沈降	—	±	±	—	—	—	—	—	—
	粘度[mPa・s]	2.1			2.2			2.0		
0.05 %	保存温度[℃]	5	25	60	5	25	60	5	25	60
	外観/オイルオフ	—	—	±	—	—	—	—	—	—
	外観/凝集	—	±	±	—	—	±	—	—	±
	外観/沈降	—	—	±	—	—	±	—	—	±
	粘度[mPa・s]	3.5			4.0			3.3		
0.1 %	保存温度[℃]	5	25	60	5	25	60	5	25	60
	外観/オイルオフ	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	外観/凝集	—	±	+	±	±	±	—	±	+
	外観/沈降	—	±	±	±	±	±	—	±	±
	粘度[mPa・s]	7.2			8.3			6.8		

[外観評価基準] — : 全くなし ± : ごくわずかなり + : あり ++ : 著しく発生

- 5 後述する比較例 19 は水分散性乾燥組成物を含まない処方であるが、この場合、乳蛋白の沈降とオイルオフが生じる。これと比べて本実施例においては、水分散性乾燥組成物を配合することにより、沈降とオイルオフが顕著に少なくなった。(但し、複合体の配合量が多くなると、凝集がやや増える傾向がある。) なお、「± : ごくわずかなり」という状態は、手で振ると容易に系が均一になる程度であり、実用的に充分使用可能な状態である。

《実施例 3 4》

水分散性乾燥組成物 I のかわりに水性懸濁状組成物 F を用い、あとは実施例 3 1 と同様にしてミルクコーヒーを得た。但し、F の配合量は固形分として 0.0

25%配合した。実施例31と同様に評価した結果を表-6に示す。

《実施例35》

水分散性乾燥組成物Iのかわりに水性懸濁状組成物Cを用い、かつ、 ι -カラギーナンを配合し、あとは実施例31と同様にしてミルクコーヒーを得た。但し、

- 5 Cの配合量は固形分として0.02%配合した。 ι -カラギーナンは0.005%配合した。実施例31と同様に評価した結果を表-6に示す。

表-6 ミルクコーヒーの保存試験結果（1ヶ月保存）

	実施例34			実施例35		
保存温度[°C]	5	25	60	5	25	60
外観/オイルオフ	—	±	±	—	±	±
外観/凝集	—	—	±	—	—	±
外観/沈降	—	—	±	—	—	—
粘度[mPa·s]	2.3			2.2		

- 10 [外観評価基準] —：全くなし ±：ごくわずかなり
+：あり ++：著しく発生

《比較例19》

- 水分散性乾燥組成物Iを用いない以外は実施例31と同様にして、ミルクコー
15 ヒーを得た。実施例31と同様に評価した結果を表-7に示す。

本処方では静菌目的の乳化剤（ショ糖パルミチン酸エステル）を配合している以外は、特に安定化剤を配合していない。この場合、乳蛋白の沈降とオイルオフが生じた。このような状態では、例えば缶に充填した場合でも商品にすることは困難である。

20 《比較例20》

高純度ステアリン酸モノグリセリド0.2部を配合し、そして水分散性乾燥組成物Iを用いない以外は実施例31と同様にして、ミルクコーヒーを得た。実施例31と同様に評価した結果を表-7に示す。

25℃保存において、乳成分の激しい凝集が観察された。60℃ではごくわず

かのオイルオフと、明らかな沈降が観察された。

《比較例 2 1》

- 高純度ステアリン酸モノグリセリド 0.2 部と、結晶セルロース製剤（旭化成株式会社製「アビセル」RC-591）0.1 部を配合し、そして水分散性乾燥組成物 I を用いない以外は実施例 3 1 と同様にして、ミルクコーヒーを得た。実施例 3 1 と同様に評価した結果を表 7 に示す。なお、本比較例は特開平 6-335348 号公報に開示の技術である。

《比較例 2 2》

- 高純度ステアリン酸モノグリセリド 0.2 部と、結晶セルロース製剤（旭化成株式会社製「アビセル」RC-591）0.3 部を配合し、そして水分散性乾燥組成物 I を用いない以外は実施例 3 1 と同様にして、ミルクコーヒーを得た。実施例 3 1 と同様に評価した結果を表 7 に示す。なお、本比較例は特開平 6-335348 号公報に開示の技術である。

15 表 7 ミルクコーヒーの保存試験結果（1 ヶ月保存）

	比較例 1 9			比較例 2 0			比較例 2 1			比較例 2 2		
保存温度[°C]	5	25	60	5	25	60	5	25	60	5	25	60
外観／オイルオフ	±	+	+	—	*1	±	—	—	—	—	—	—
外観／凝集	—	—	—	++	++	—	+	—	—	—	—	±
外観／沈降	+	+	++	±	*2	+	±	+	+	±	—	±
粘度[mPa・s]	1.9			2.2			2.8			4.7		

[外観評価基準] —：全くなし ±：ごくわずかにあり +：あり ++：著しく発生

*1：オイルオフは見られなかったが、それは乳成分が激しく凝集したことによる。

- 20 *2：沈降は見られなかったが、それは乳成分が激しく凝集したことによる。

比較例 2 1 では、乳化剤 0.2 部と結晶セルロース製剤 0.1 部の配合により、60℃保存における安定性が増したことがわかる。しかしながら、5、25、60℃の各温度における安定性はいずれも充分とはいえない。比較例 2 2 では乳化剤

0. 2部と結晶セルロース製剤0. 3部の配合により、5℃及び25℃では、非常によい状態になった。しかしながら、60℃保存においては強く凝集が発生している。

《実施例36～39》

- 5 本発明品として、水性懸濁状組成物C、F、及び水分散性乾燥組成物H、Jを用いて、下記の組成のしゃぶしゃぶ用のごまダレを作成した。まず、食酢以外の成分を回転型ホモジナイザーで5分間（55℃）攪拌した後、水で2倍に希釈した食酢を加え、さらに5分間（55℃）攪拌した。このとき、水分散性乾燥組成物HとJは予備分散、すなわち、1. 5%水分散液を回転型ホモジナイザー10000rpmで60分間分散（80℃）してから使用した。配合組成は、グラニュー糖30%、ごま油7%、ごまペースト5%、食塩4%、食酢2%、本発明品0. 2%（固形分）、キサンタンガム0. 05%、残りは水、とした。ついでガラス製容器に充填し、密栓し、80℃で20分間加熱・殺菌処理した。得られたごまダレサンプルは25℃で一ヶ月間静置した。
- 15 ごまダレは、適度なボディ感（粘度）があって、かつ、ごまペースト及び油成分が分離しないような系の安定性が要求されるが、それらについて評価した結果を、表-8に示す。

表-8 しゃぶしゃぶ用ごまダレの評価結果

20

実施例	36	37	38	39
本発明品	水性懸濁状組成物		水分散性乾燥組成物	
	C	F	H	J
粘度 [mPa·s] * 1	320	342	331	360
安定性 * 2	分離・凝集のない均一な状態	分離・凝集のない均一な状態	分離・凝集のない均一な状態	分離・凝集のない均一な状態

* 1 粘度は試作直後に測定（回転式粘度計、ずり速度20 s⁻¹、25℃）。

なお、粘度計はRheometric Scientific Inc. 製RM-180型を使用。

* 2 安定性は外観を目視で観察した。

25 《比較例23～29》

本発明品のかわりに、比較例 4 の微細セルロース、比較例 6 の微小繊維状セルロース、セルロース水分散液 c を所定の濃度で用いた場合、及び、本発明品を配合しない場合（ブランク）、本発明品を配合しないでキサントガムを 0.3% に増量した場合について、実施例 36 に準じてしゃぶしゃぶ用ごまダレを調製し、

5 評価した。評価結果を表 9 に示す。

表-9 しゃぶしゃぶ用ごまダレの評価結果

比較例	23	24	25	26	27	28	29
比較品	微細セルロース		微小繊維状セルロース		セルロース水分 散液 c	ブランク	キサンタン増量系
比較品の配合量 (固形分) [%]	0.2	1	0.2	1	0.2	0	0
粘度 [mPa・s] * 1	212	225	220	290	240	207	—
安定性 * 2	下部に透 明層(29%) 発生	下部に透 明層(8%) 発生	下部に透 明層(22%) 発生	下部に透 明層(6%) 発生	下部に透 明層(11%) 発生	下部に透 明層(32%) 発生	ゲル化

* 1 粘度は試作直後に測定 (回転式粘度計、ずり速度20 s⁻¹、25℃)。

なお、粘度計はRheometric Scientific Inc. 製RM-180型を使用。

* 2 安定性は外観を目視で観察した。

ブランクは粘度が低く、分離が生じた（比較例 28）。キサントガム増量系は、ごまの蛋白質成分とキサントガムが何らかのインタラクションを生じたものと思われ、ゲル化してしまった。一方、それ以外の比較例においては、粘度は比較的高いものもあるが、十分な安定性を示すものはなかった。

5 《実施例 40～42》

本発明品として、水性懸濁状組成物 C、F、及び水分散性乾燥組成物 H を用いて、下記の組成の低脂肪マヨネーズタイプドレッシングを作成した。まず、水、本発明品、キサントガム、卵黄をホバートミキサーで 5 分間攪拌（150 rpm）し、次いで攪拌をつづけたまま菜種油を 20 g/min で加え、さらに
10 10 分間攪拌した。続いて、調味料混合粉末と食酢を加え、さらに 5 分間攪拌。最後にコロイドミルで均質化し（クリアランス：10 ml、ローター回転数：3000 rpm）、ドレッシングを得た。なお、配合組成は、菜種油 35%、卵黄 10%、食酢 7%、本発明品 0.4%（固形分）、調味料混合粉末（食塩／塩／芥子粉／グルタミン酸 Na = 26／9／4／1）4%、キサントガム 0.3
15 %、残りは水とした。水分散性乾燥組成物 H のみは予備分散、すなわち、1.5 % 水分散液を回転型ホモジナイザー 10000 rpm で 60 分間分散（80℃）してから使用した。

低脂肪マヨネーズタイプドレッシングは、適度なボディ感（粘度）があつて、かつ、糊状感のないキレのよい食感が求められるが、それらについて評価した結果を、表-10 に示す。

20 《比較例 30～32》

本発明品のかわりに、比較例 4 の微細セルローズ、比較例 6 の微小繊維状セルローズを所定の濃度で使用した場合、及び、本発明品を配合しないでキサントガムを 0.6% に増量した場合について、実施例 40 に準じて低脂肪マヨネーズ
25 タイプドレッシングを調製し、評価した。結果を表-10 に示す。

表-10 低脂肪マヨネーズタイプドレッシングの評価結果

実施例／比較例	実施例			比較例		
	40	41	42	30	31	32
本発明品／比較品	水性懸濁状組成物		水分散性 乾燥組成物	微細 セルロース	微小繊維状 セルロース	キサンタン ガム0.6% 配合系
	C	F				
	0.4	0.4	0.4	2.5	1.5	0
本発明品／比較品の 配合量 (固形分) [%]	22.0	21.3	20.8	21.1	20.5	19.1
粘度 [Pa・s] * 1	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のあ る食感

* 1 粘度は回転式粘度計 (Rheometric Scientific Inc. 製 RM180 型、ずり速度 50 s⁻¹、25℃) で測定した。

本発明品を使用した場合は0.4%という低添加量でありながら、一般的な（低脂肪ではない）マヨネーズと同等のボディ（粘度）を有し、かつ、糊状感のない、キレのよい食感であった。一方、微細セルロースや微小繊維状セルロースの場合、同様のボディを出すのに2.5%あるいは1.5%の配合が必要であった。キサンタンガム単独の配合の場合、0.6%とすることで粘度的には同程度になったが、水溶性ガム特有の糊状感が感じられた。

《実施例43～45》

本発明品として、水分散性乾燥組成物H、I、Jを用いて、プリン様ゲルを作成した。まず、本発明品が1%となるように量り取り、温水を加え、エースホモジナイザーで分散（15000rpm、10分間、80℃）した。この分散液5部に温水と砂糖10部、脱脂粉乳8部、ヤシ油3部、卵黄1部、ゼラチン0.5部、寒天0.2部、グリセリン脂肪酸エステル0.2を加え、85℃で15分間攪拌・混合後、ピストン型ホモジナイザーで、15MPaで1パス処理し、プリン液を得た。なお、各粉体原料は乾燥物換算で仕込んだ。そして全体で100部となるように温水を使用した。

次いで当該プリン液を100mLのガラス製耐熱ビンに充填し、5℃雰囲気にて1時間冷却後、105℃で30分間加熱殺菌を行い、プリン様ゲルを得た。5℃雰囲気にて24時間静置後、外観、食感について評価した。その結果、いずれのサンプルにおいても、乳蛋白の凝集や、（乳成分が分離することによって生じる）透明ゲル部のない、均一な外観を呈した。食感は後述する比較例33に比べ、ザラツキのないきめの細かい滑らかな食感を呈した。

《比較例33》

水分散性乾燥組成物Hを使用しない以外は実施例43と同様にして、プリン様ゲルを得た。5℃雰囲気にて24時間静置後、外観、食感について評価したところ、乳蛋白が細かく凝集し、容器の底部あるいは上部に少量の透明ゲルが発生した。食感はややザラツキのあるきめの粗い食感だった。

《実施例46》

本発明品として、水分散性乾燥組成物Jを用いて、抹茶プリンを作成した。まず、水分散性乾燥組成物Jが1%となるように量り取り、温水に加え、エースホ

モジナイザーで分散（15000rpm、10分間、80℃）した。この分散液5部に温水と砂糖12部、脱脂粉乳7部、ヤシ油3部、抹茶粉末1.2部、卵黄1部、κカラギーナン0.25部、ローカストビーンガム0.2部、キサンタンガム0.2部、グリセリン脂肪酸エステル0.2部を加え、85℃で15分間攪拌・混合後、ピストン型ホモジナイザーで、15MPaで1パス処理し、抹茶プリン液を得た。なお、各粉体原料は乾燥物換算で仕込んだ。そして全体で100部となるように温水を使用した。

次いで当該プリン液を100mLのガラス製耐熱ビンに充填し、室温雰囲気にて1時間冷却し、抹茶プリンを得た。そして、これをさらに105℃で30分間加熱殺菌した。両サンプルを5℃雰囲気にて24時間静置後、外観、食感について評価したところ、いずれのサンプルも抹茶粉末がプリン全体に存在した均一な外観を呈していた。食感はきめが細かく、ザラツキのないものであり、最後まで食べても味が一定していた。

《比較例34》

15 水分散性乾燥組成物Jを使用しない以外は実施例46と同様にして、抹茶プリンを得た。殺菌前のサンプルは、抹茶が一部容器底部に沈降していた。食感はきめが細かく良好だったが、食べる部分によって味にバラツキがあった。殺菌後のサンプルは、抹茶がほとんど沈んでしまっていた。

《実施例47》

20 本発明品として水分散性乾燥組成物Iを使用し、果汁入りゼリーを作成した。まず、水分散性乾燥組成物Iが1%となるように量り取り、温水に加え、エースホモジナイザーで分散（15000rpm、10分間、80℃）した。この分散液10部に水とグレープフルーツ果汁（5倍濃縮）7.5部を加えて85℃に加熱した後、砂糖10部、難消化性デキストリン4部、脱アシル型ジェランガム0.2部、乳酸カルシウム0.1部を加えて攪拌・混合し、ゼリー溶液を得た。なお、各粉体原料は乾燥物換算で仕込んだ。そして全体で100部となるように水を使用した。

次いで当該ゼリー液を100mL容のガラス製耐熱ビンに充填し、5℃雰囲気にて1時間冷却後、80℃30分もしくは105℃30分の加熱殺菌を行い、グ

レープフルーツ果汁入りゼリーを得た。5℃雰囲気にて24時間静置後、外観、食感について評価したところ、80℃30分殺菌品は、離水やクラックがなく、均一な外観を呈していた。ゲル強度は0.53Nだった。105℃、30分殺菌品もまた均一な外観であり、ゲル強度は0.51Nだった。食感は後述する比較例35、すなわち水分散性乾燥組成物Iを添加しない場合に比べて、果汁の味がやや強く感じられ、ややのびのある破断パターンであり、崩れ方はきめが細かく、そして滑らかだった。

なお、ゲル強度（破断強度）は、ゼリーを容器から取り出す事なく、蓋をあけてそのまま、レオメーター（不動工業株式会社製「RHEO METER」NR M-2002 J型、押し込み治具：10mmφ球状治具、押し込み速度：6cm/min）で測定した。

《比較例35》

水分散性乾燥組成物Iを用いない以外は実施例47と同様にして、グレープフルーツ果汁入りゼリーを得た。5℃雰囲気にて24時間静置後、外観、食感について評価したところ、80℃、30分殺菌品は、離水やクラックのない、均一な外観を呈していた。ゲル強度は0.60Nだった。しかしながら、105℃、30分殺菌品は上表面に離水が発生し、いくつかクラックが発生し、かつ、グレープフルーツ果汁成分の濃淡が生じ、不均一な外観を呈した。ゲル強度は0.65Nだった。（強度が上がったのは、離水したことを考慮すると、ゲルが多少収縮したためと思われる。）食感はいずれの場合も、ジェランガム特有の硬くて脆い（サクイ）感じだった。舌や歯茎で押しつぶそうとした場合、完全に細かく崩すことが難しかった。

《実施例49》

本発明品としてゲル形成性組成物Nを用いて、ニンジンゼリーを作成した。蒸しニンジン18部、砂糖4.5部、レモン汁4.5部、ゲル形成性組成物N1部を80℃の温水72部に加えて分散し、内径45mmのガラス製耐熱ビンに充填した。これを80℃で30分間加熱殺菌したところ、離水、凝集、ニンジン繊維の沈降のない均一なニンジンゼリーができた。ゲル強度（5℃）は0.09Nだった。これを60℃に加温したところ、溶解したり、離水することはなく、また、

ゲル強度（60℃）は0.11Nであった。

なお、ゲル強度（破断強度）は、ゼリーを容器から取り出す事なく、蓋をあけてそのまま、レオメーター（不動工業株式会社製「RHEO METER」NRM-2002J型、押し込み治具：10mmφ球状治具、押し込み速度：6cm/min）で測定した。

《比較例36》

蒸しニンジン18部、砂糖4.5部、レモン汁4.5部、ゼラチン1.4部を80℃の温水71.6部に加えて分散し、内径45mmのガラス製耐熱ビンに充填した。これを直ちに5℃に冷却したところ、離水はないが、大部分のニンジン繊維が沈降し、上層部が透明なゼリーができた。ゲル強度（5℃）は0.07Nだった。これを60℃に加温したところ、溶解し、ニンジン繊維が完全に沈降してしまった。

《実施例50》

本発明品として、ゲル形成性組成物Nを用い、介護食を想定したごはん配合ゲルを作成した。まず、市販レトルトごはん28.6部に水70.4部を加え、家庭用ミキサーで5分間攪拌した。次いで本発明品1部を配合し、回転型ホモジナイザー（特殊機化工業株式会社製「T. K. ホモミクサーMARK II」2.5型）で6000rpm、15分間分散し、ガラス製耐熱ビンに充填した。105℃で30分間加熱処理し、流水で冷却後、5℃雰囲気で一晩静置した。得られたゲルは、分離・凝集のないもので、ゲル強度は0.21Nだった。

なお、ゲル強度は、ゲル状組成物を容器から取り出す事なく、蓋をあけてそのまま、レオメーター（不動工業株式会社製「RHEO METER」NRM-2002J型、押し込み治具：10mmφ球状治具、押し込み速度：2cm/min）で測定した。

25 《実施例51》

本発明品として水分散性乾燥組成物Jを用い、介護食を想定したかぼちゃプリンを作成した。まず、温水に本発明品を加えてエースホモジナイザーにて分散（15000rpm、10分間、80℃）し、さらにグルコマンナンを加えて分散し、組成物J1.05%、グルコマンナン0.45%の分散液を得た。この分

散液 50 部、蒸しかぼちゃ 20 部、牛乳 24 部、砂糖 5.4 部、無塩バター 0.5 部、塩 0.1 部を加え、攪拌混合後、内径 45 mm のガラス製耐熱ビンに充填した。5℃の雰囲気中に 1 時間程度静置した後、105℃で 30 分間殺菌したところ、離水、凝集、離水のない均一なかぼちゃプリンができた。ゲル強度（25℃）は 0.15 N だった。これを 50℃に加温したところ、溶解したり、離水することはなく、ゲル強度（50℃）は 0.12 N であった。これを食したところ、ゲルは口中で軽く壊れ、糊状感がなく、しかも、かぼちゃと牛乳のコクがしっかりと感じられた。温めて食することのできる介護食として有効な食品であると思われる。

- 10 なお、ゲル強度は、ゲル状組成物を容器から取り出すことなく、蓋をあけてそのまま、レオメーター（不動工業株式会社製「RHEO METER」NRM-2002 J 型、押し込み治具：10 mm ϕ 球状治具、押し込み速度：2 cm/min）で測定した。

《比較例 37》

- 15 80℃の温水に寒天を加えて攪拌し、0.4%寒天水溶液を得た。この水溶液 50 部、蒸しかぼちゃ 20 部、牛乳 24 部、砂糖 5.4 部、無塩バター 0.5 部、塩 0.1 部を加え、攪拌混合後、内径 45 mm のガラス製耐熱ビンに充填した。5℃の雰囲気中に 1 時間程度静置した後、105℃で 30 分間殺菌したところ、系が凝集し、また、ゲル上層表面にかぼちゃの繊維が集まってしまった。50℃に加温した後、食してみたところ、ほとんどゲルの食感を感じるものがなく、また、かぼちゃやと牛乳の味が非常に薄いものであった。

《実施例 52》

- 25 本発明品として水分散性乾燥組成物 H を用いて、介護食を想定したみそ汁ゲルを作成した。まず、80℃の温水に本発明品を加えてエースホモジナイザーにて分散（15000 rpm、10 分間、80℃）し、さらにグルコマンナンを加えて分散し、組成物 H 1%、グルコマンナン 0.43% の分散液を得た。この分散液 70 部と、80℃の温水 21 部に白みそ 8 部とかつお風味調味料 1 部を混合攪拌したものをおよそ、攪拌混合した。これを内径 45 mm のガラス製耐熱ビンに充填し、約 1 cm 角の豆腐 5 個を入れ、5℃の雰囲気中に 1 時間程度静置した。そ

の後、105℃で30分間殺菌したところ、離水及び凝集がなく、しかも豆腐が沈むこともなく全体に均一に存在したみそ汁ゲルができた。ゲル強度（25℃）は0.09Nだった。これを50℃に加温したところ、溶解したり、離水することではなく、ゲル強度（50℃）は0.07Nであった。これを食したところ、ゲルは口中で軽く壊れ、糊状感がなく、しかも、みそとだしの味がしっかりと感じられ、みそ汁として違和感のないものだった。

5 なお、ゲル強度は、ゲル状組成物を容器から取り出す事なく、蓋をあけてそのまま、レオメーター（不動工業株式会社製「RHEO METER」NRM-2002J型、押し込み治具：10mmφ球状治具、押し込み速度：2cm/min）で測定した。

《比較例38》

80℃の温水90.7部に白みそ8部とかつお風味調味料1部を加えて攪拌混合し、さらにネイティブ型ジェランガム0.3部を加えて攪拌混合した。これを内径45mmのガラス製耐熱ビンに充填し、約1cm角の豆腐5個を入れ、5℃の雰囲気（霧）に1時間程度静置した。その後、105℃で30分間殺菌したところ、離水が生じ、2層分離（みその固形分と豆腐が下部50体積%に沈降）した。50℃に加温したところ、破断強度（50℃）は0.06Nであり、実施例52と同程度だったが、食感がネイティブ型ジェランガム特有のぷるぷるしたものであり、みそ汁のイメージとはほど遠いものだった。

20 《実施例53》

水分散性乾燥組成物Iを2.1g量り取り、297gの温水に加え、エースホモジナイザーで分散（15000rpm、10分間、80℃）した。この分散液にグルコマンナン（清水化学株式会社製、プロポールA）0.9gを加え更に10分間攪拌し蒸発した水分を補充して固形分濃度1%の混合液300gを得た。

25 なお、各粉体原料は乾燥物換算で仕込んだ。混合液をポリカーボネート製の125mL広口円筒容器に44g充填し、80℃の湯浴中で、3時間加熱したあと流水で1時間冷却後、家庭用冷凍冷蔵庫の冷凍庫（-20℃）に24時間置き凍結させた。その後40℃の雰囲気下に放置して解凍してゲル状組成物を得た。

このゲルの薄片をスライドグラスにとり、光学顕微鏡で観察すると、海綿状構

造をとっており、その孔は、 $20\mu\text{m} \times 50\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ の大きさのものであった。このゲルは、スパチュラで押すと水を放出して体積が縮み、続いてこれに十分な水を注ぐと、水を吸収して膨らみ再び元の形状に復帰するスポンジ状ゲルであった。このゲルが十分に水を吸収した時は、固形分重量の

5 125倍の水を保持していた。また、スパチュラで押して水を放出させた時は、固形分重量の20倍の水を保持していた。このゲルを食した時、ザクザクとした食感があった。ゲル強度（切断強度）は0.82Nであった。

なお、ゲル強度（切断強度）は、ゲル状組成物を高さ10mm、巾20mm、長さ30mmの立方体にカットし、それをレオメーター（不動工業株式会社製

10 「RHEO METER」NRM-2002J型、押し込み治具：0.3mmピアノ線治具、押し込み速度：6cm/min）で測定した。

《実施例54》

水分散性乾燥組成物Iのかわりに水分散性乾燥組成物Jを用い、あとは実施例53と同様にしてゲル状組成物を得た。但し、冷解凍は、ドライアイスで-45

15 °Cに調整したエタノール中に1時間浸けたあと、-25°Cの冷凍庫中に3時間放置して冷凍し、室温放置して解凍した。

このゲルの薄片をスライドグラスにとり、光学顕微鏡で観察すると、海綿状構造をとっており、その孔は、 $10\mu\text{m} \times 20\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ の大きさのものであった。このゲルは、スパチュラで押すと水を放出して体積が縮み、

20 続いてこれに十分な水を注ぐと、水を吸収して膨らみ再び元の形状に復帰するスポンジ状ゲルであった。このゲルが十分に水を吸収した時は、固形分重量の85倍の水を保持していた。また、スパチュラで押して水を放出させた時は、固形分重量の15倍の水を保持していた。このゲルを食した時、シャリシャリとした食感があった。ゲル強度は0.56Nであった。

25 《比較例39》

水分散性乾燥組成物Iのかわりに結晶セルロース複合体（旭化成株式会社製「アビセル」RC-591）を使用した以外は実施例53と同様に操作した。しかしながら、解凍後の内容物は流動性があり、ゲル状を呈していなかった。

《比較例40》

市販微小繊維状セルロース（ダイセル化学工業株式会社製「セリッシュ」FD-100G）6gに温水294gを加え、エースホモジナイザーで分散（15000rpm、10分間、80℃）して、固形分2%の分散液300gを得た。次にグルコマンナン（清水化学株式会社製、プロポールA）9gに温水291gを加え、エースホモジナイザーで分散（15000rpm、10分間、80℃）して、固形分3%の分散液300gを得た。微小繊維状セルロースの2%分散液280gとグルコマンナン3%の分散液100gをTKホモミキサで攪拌（8000rpm、5分間、25℃）して均質に混合し固形分2.26%の混合液380gを得た。混合液をポリカーボネート製の125mL広口円筒容器に44g充填し、-20℃で60時間凍結後、常温に24時間放置してゲルを得た。

このゲルのゲル強度は装置の測定限界である19.6Nを越えて測定不能であった。また、食してみたが、容易にかみ切れないほど硬く、とても可食性とはいえないものだった。

《実施例55》

15 本発明品を使用して、ラクトアイスを調製した。40℃に加熱した水55.45部に水あめ10部を入れ、攪拌混合しながら脱脂粉乳10部、砂糖10部、水性懸濁状組成物D（固形分濃度0.5質量%）10部、グリセリン脂肪酸エステル0.25部を加えた。その後、ヤシ油4部を加え、80℃で10分間攪拌溶解し、ピストン型ホモジナイザーで均質化後、バニラエクストラクト0.3部を加え、5℃で16時間エージングした。さらにフリージングし、硬化させてラクトアイスを得た。

得られたラクトアイスは、ボディ感はあるが、口溶けの良好な糊状感のない食感であった。また、耐ヒートショック性も良好だった。

《実施例56》

25 本発明品を使用して、ボディ感があり、サラダにからみやすいシーザーサラダドレッシングを作成した。まず、水分散性乾燥組成物Jを80℃の温水に添加し、エースホモジナイザーにて分散（15000rpm、5分）し、1質量%の分散液を得た。この分散液20部、市販マヨネーズ25部、りんご酢6部、砂糖5部、レモン果汁4部、塩3部、粉チーズ1.5部、グルタミン酸ソーダ0.1部、ガ

ーリックパウダー0.05部、あらびきこしょう0.05部、あらびきとうがらし0.05部、キサンタンガム0.2部、水を順次混合し、全体を100部とした。最後にTKホモミキサで攪拌(7000rpm、12分間、80℃)して系を均質化し、かつ、殺菌した。

- 5 静置粘度(B形粘度計、ローターNo. 3、12rpm、25℃)は約2.3 Pa・sと高粘度であり、振盪粘度は約2 Pa・sであった。食感としては、強いボディ感が感じられる一方、口溶けが良く、糊状感はきわめて少なかった。また、容器から注ぎ出す時には、スムーズに流れ出た。これを25℃で1ヶ月保存したところ、油や水の分離はなく、また、凝集や香辛料の沈降もない、均一な外
- 10 観を呈していた。

《比較例41》

水分散性乾燥組成物Jを配合せず、また、キサンタンガムを0.3部とした以外は実施例56に準じてシーザーサラダドレッシングを作成した。

- 15 静置粘度及び振盪粘度は約2.4 Pa・sだった。ボディ感が高かったが、同時に強い糊状感(口溶けの悪さ、のりっぽさ)が感じられた。容器から注ぎ出す時に、ドボツと出てきて、スムーズではなかった。

産業上の利用可能性

- 20 本発明の微細な繊維状のセルロースは、種々の食品に対して食感に悪影響を及ぼすことなく、ボディや安定性(耐熱性、懸濁性、等)を付与することができる。また、特定の多糖類との組み合わせにより、耐熱性に優れるゲル及び新規な食感を有するゲルを提供することができる。本発明の微細な繊維状のセルロースは、安価な植物細胞壁由来のセルロースを原料とし、かつ、経済的なプロセスで製造される。

請求の範囲

1. 植物細胞壁を原料とする、結晶性で、かつ、微細な繊維状のセルロースであって、水中で安定に懸濁する成分を30質量%以上含有し、かつ、0.5質量%水分散液とした時の損失正接が1未満である、水分散性セルロース。
2. 水中で安定に懸濁する成分を50質量%以上含有し、かつ、0.5質量%水分散液とした時の損失正接が0.6未満である、請求項1記載の水分散性セルロース。
3. 請求項1又は2記載の水分散性セルロースを0.0005～7質量%と、
10 水とを含む、水性懸濁状組成物。
4. 請求項1又は2記載の水分散性セルロースを50～95質量%と、水溶性高分子及び／又は親水性物質を5～50質量%含む水分散性乾燥組成物。
5. 0.5質量%水分散液とした時の損失正接が1未満である、請求項4記載の水分散性乾燥組成物。
- 15 6. 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムである、請求項4又は5記載の水分散性乾燥組成物。
7. 請求項6記載の水分散性乾燥組成物と、アルギン酸類、ガラクトマンナン及びグルコマンナンからなる群から選ばれる少なくとも1種の高糖類を含む、ゲル形成性組成物。
- 20 8. 請求項1若しくは2記載の水分散性セルロース、請求項3記載の水性懸濁状組成物、又は請求項4～6記載いずれか1項に記載の水分散性乾燥組成物と、アルギン酸類、ガラクトマンナン及びグルコマンナンからなる群から選ばれる少なくとも1種の高糖類を含む、ゲル状組成物。
9. 高糖類がグルコマンナンであり、スポンジ状の構造を有し、かつ、可食
25 性である、請求項8記載のゲル状組成物。
10. 少なくとも、以下、(1)～(3)の工程を含む請求項1又は2記載の水分散性セルロース、あるいは請求項3記載の水性懸濁状組成物の製造方法。
(1) 平均重合度が400以上で、かつ、 α -セルロース含有量が60～100質量%である植物細胞壁を起源としたセルロース性物質（但し、平均重合

度が1300未満で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を越えるものを除く)を、長さ4mm以下のセルロース繊維状粒子水分散液に調製する工程；

5 (2) (1)の水分散液中のセルロース繊維状粒子を、その沈降容積が70体積%以上となるように短繊維化及び微細化処理する工程；及び

(3) (2)で得られたセルロース繊維状粒子を含む水分散液を、高圧ホモジナイザーにて60～414MPaで処理する工程。

11. (3)の工程において、水分散液の濃度が0.1～5質量%であり、処理圧力が70～250MPaであり、処理回数が6回以下である、請求項10

10 記載の方法。

12. (1)の工程が、さらに水溶性高分子及び／又は親水性物質を配合することを含む、請求項10又は11記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

13. 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムである、請求項12記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

15 14. 少なくとも、以下、(1)～(5)の工程を含むことを特徴とする請求項4又は5記載の水分散性乾燥組成物の製造方法。

(1) 平均重合度が400以上で、かつ、 α -セルロース含有量が60～100質量% (但し、平均重合度が1300未満で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を越える場合を除く)である植物細胞壁を起源としたセル
20 ロース性物質を、長さ4mm以下のセルロース繊維状粒子水分散液に調製する工程；

(2) (1)の水分散液中のセルロース繊維状粒子を、その沈降容積が70体積%以上となるように短繊維化及び微細化処理する工程；

(3) (2)で得られたセルロース繊維状粒子を含む水分散液を、高圧ホモジナイザーにて60～414MPaで処理する工程；
25

(4) (3)で処理された水分散液に水溶性高分子及び／又は親水性物質を配合する工程；及び

(5) (4)で得られた水分散液を乾燥する工程。

15. 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムである、請

求項 1 4 記載の水分散性乾燥組成物の製造方法。

1 6. 請求項 1 又は 2 記載の水分散性セルロース、請求項 3 記載の水性懸濁状組成物、請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の水分散性乾燥組成物、あるいは請求項 7 記載のゲル形成性組成物を含む、食品組成物。

- 5 1 7. 請求項 1 又は 2 記載の水分散性セルロース、請求項 3 記載の水性懸濁状組成物、あるいは請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の水分散性乾燥組成物を乳成分含有飲料に配合することを含む、乳成分含有飲料の安定化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08B3/00, C08L1/02, A23L2/62, 1/0534

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08B1/00-17/06, C08L1/00-1/32, A23L1/00-2/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
STN(CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE EMBASE), JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-302448 A (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 20 November, 1999 (20.11.99), Claims 1, 3 (Family: none)	1-17
A	JP 11-209401 A (Bio-Polymer Research Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Column 2, lines 46 to 48; column 4, lines 5 to 14 (Family: none)	1-17
A	EP 1036799 A1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 20 September, 2000 (20.09.00), Claims 1 to 9 & WO 99/28350 A1 Claims 1 to 9	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October, 2003 (06.10.03)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2003 (21.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-124702 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-17
A	WO 97/12917 A1 (RHONE-POULENC CHIMIE), 10 April, 1997 (10.04.97), Column 2, lines 9 to 12; Claim 1 & JP 11-513425 A Claim 1; page 5, lines 9 to 12	1-17

<Subject of search>

Claims 1 to 9 and 16 to 17 involve a great number of celluloses which are defined by the desired property "the loss tangent as a 0.5% by mass aqueous dispersion being less than 1". However, celluloses produced by a specific process (i.e., only part of the claimed celluloses) are exclusively disclosed by the description in the meaning as defined in PCT Article 5 and they are not supported in the meaning as described in PCT Article 6.

Since the parameter "the loss tangent as a 0.5% by mass aqueous dispersion being less than 1" has not been commonly employed in the art, the scope of celluloses specified by this parameter cannot be specified even though the common technical knowledge at the point of the application is taken into consideration. Thus, these claims do not comply with the requirement of clearness under PCT Article 6.

Such being the case, the search was made on the celluloses produced by the specific process specifically stated in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08B3/00, C08L1/02, A23L2/62, 1/0534

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08B1/00-17/06, C08L1/00-1/32,
A23L1/00-2/84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

STN (CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE), JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-302448 A (旭化成工業株式会社) 1999. 1 1. 02, 請求項1, 3 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 11-209401 A (株式会社バイオポリマー・リサーチ) 1999. 08. 03, 第2欄第46-48行, 第4欄第5- 14行 (ファミリーなし)	1-17
A	EP 1036799 A1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 2000. 09. 20, 請求項1-9 & WO 99/28 350 A1, 請求項1-9	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 10. 03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田名部 拓也

印

4 P

9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-124702 A (日清紡績株式会社) 1997. 05. 13, 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-17
A	WO 97/12917 A1 (RHONE-POULENC CHIMIE) 1997. 04. 10, 第2欄第9-12行, 請求項1 & JP 11-5 13425 A, 請求項1, 第5頁第9-12行	1-17

<調査の対象について>

クレーム1-9、16-17は、「0.5質量%水分散液とした時の損失正接が1未満」という所望の性質により定義された、非常に多数のセルロースを包含する。しかし、PCT第5条の意味において明細書に開示されているのは、特定の製造方法で製造されたセルロースのみであり、クレームされたセルロースのごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

また、「0.5質量%水分散液とした時の損失正接が1未満」というパラメータは、当該技術分野で通常用いられるパラメータではないため、出願時の技術常識を勘案してもそのようなパラメータで特定されるセルロースの範囲を特定できないから、クレームはPCT第6条における明確性の要件を欠いている。

よって、調査は、明細書に具体的に記載されている特定の製造方法で製造されたセルロースについて行った。